



**Manuel António
dos Santos Barroso**

**Estudos de Monte Carlo de diagramas de fase:
Aplicação ao C_{60} e ao modelo de Lennard-Jones**

tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Física, realizada sob a orientação científica do Doutor António Luís Campos de Sousa Ferreira, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Dr. José Carlos Esteves Duarte Pedro
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. José Fernando Ferreira Mendes
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Jorge Manuel dos Santos Pacheco
professor associado com agregação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Prof. Dra. Maria Augusta Oliveira Pereira dos Santos
professora associada da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. Dr. António Luís Campos de Sousa Ferreira
professor associado da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Paulo Ivo Cortez Teixeira
professor adjunto com agregação do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, António Luís Ferreira.

palavras-chave

Métodos de Monte Carlo, histogramas múltiplos, diagramas de fase, modelo de Lennard-Jones, C_{60} .

resumo

Foi desenvolvido um método original de Monte Carlo de cálculo de diagramas de fase que estende as técnicas de histogramas múltiplos a extrapolações em densidade e permite calcular diferenças de energia livre de Helmholtz entre pontos termodinâmicos de diferentes densidades e temperaturas. Foram também efectuados cálculos de energia livre absoluta para estados termodinâmicos de referência em fase sólida e fluida, incluindo correcções dos efeitos de tamanho finito, de modo a construir diagramas de fase. Procedeu-se a aplicações de teste com o modelo de Lennard-Jones, aferindo e estendendo os resultados existentes na literatura. Considerou-se ainda um modelo do potencial intermolecular *ab initio* do C_{60} , que inclui interacções de dois e três corpos, e estudou-se o diagrama de fase deste sistema, estimando, em particular, as propriedades do ponto crítico e do ponto triplo.

keywords

Monte Carlo methods, multiple histograms, phase diagrams, Lennard-Jones model, C₆₀.

abstract

An original Monte Carlo method for the determination of phase diagrams was developed. It extends the multiple histogram techniques to extrapolations in density and it allows to compute Helmholtz free energy differences between thermodynamic points with different densities and temperatures. Absolute free energy calculations for reference solid and fluid states were also carried out, including finite size effects corrections, in order to draw phase diagrams. Test applications with the Lennard-Jones model were performed, the results being compared to and extending the published results. The phase diagram of an *ab initio* model of the C₆₀ intermolecular potential, including two and three body interactions, was studied, and the properties of the critical point and of the triple point were estimated.

Índice

1	Introdução	1
2	Fundamentos	7
2.1	Condições de estabilidade e separação de fases	7
2.2	Diagramas de fase	10
2.3	O ensemble canónico	15
3	Metodologia	19
3.1	Simulações de Monte Carlo no ensemble canónico	19
3.2	Métodos de reponderação	24
3.2.1	Histogramas simples	24
3.2.2	Histogramas múltiplos	27
3.2.3	Extrapolações em densidade e temperatura	32
3.3	Determinação dos diagramas de fase	38
3.3.1	Introdução	38
3.3.2	Cálculo das energias livres relativas	41
3.3.3	Energia livre absoluta de pontos de referência	44
4	Métodos de Monte Carlo para estudo de diagramas de fase	53
4.1	Introdução	53
4.2	Outros ensembles	54
4.2.1	Ensemble isotérmico–isobárico	54
4.2.2	Ensemble macrocanónico	55
4.2.3	Interpretação probabilística da estabilidade de fases	56
4.3	Métodos avançados	58
4.3.1	Algoritmos de actualização colectiva	58
4.3.2	<i>Parallel tempering</i>	60
4.3.3	Ensembles estendidos	61
4.4	Métodos de determinação de diagramas de fase	69
4.4.1	Métodos de energia livre	69

4.4.2	Métodos directos	70
4.4.3	Coexistência sólido–fluido	74
5	Coexistência sólido–fluido do modelo de Lennard-Jones	77
5.1	Introdução	77
5.2	Valores absolutos de energia livre dos estados de referência	80
5.3	Extrapolações em densidade e temperatura	82
5.4	Diagrama de fase	85
5.5	Conclusões	91
6	Diagrama de fase de altas temperaturas de um modelo do C_{60}	93
6.1	Introdução	93
6.2	Potencial de Pacheco e Prates Ramalho	99
6.3	Alguns aspectos práticos das simulações	101
6.4	Valores absolutos de energia livre dos estados de referência	103
6.5	Diagrama de fase	107
6.6	Conclusões	113
7	Conclusões	115
	Referências	117

Capítulo 1

Introdução

A previsão das propriedades termodinâmicas de sistemas, partindo da sua descrição microscópica em termos das energias de interacção entre as partículas que os constituem, é um importante problema físico. Em particular, pretende-se prever diagramas de fase sabendo, assim, as regiões do espaço de variáveis termodinâmicas em que se encontra o sistema numa dada fase homogénea ou em coexistência de fases. Este nível de descrição do problema tira partido dos resultados da física estatística clássica, podendo, em muitos casos, serem ignorados efeitos quânticos (não desprezáveis a baixas temperaturas e altas densidades). No entanto, o ponto de partida são energias de interacção entre partículas que têm uma origem quântica, estimadas a partir de parametrizações fenomenológicas ou a partir de cálculos quânticos *ab initio*, muitas vezes ligados à proposta de formas analíticas simplificadas para esses potenciais de interacção. Parametrizações diferentes destes potenciais de interacção poderão ter de ser usadas para descrever sistemas em regiões diferentes do espaço de variáveis termodinâmicas. Assim, o nível de descrição de partida para os cálculos que se irá considerar nesta tese é um nível de descrição intermédio entre um nível de descrição intra-atómico e o nível macroscópico termodinâmico.

Para resolver este problema é-se, quase inevitavelmente, conduzido à utilização de métodos de Monte Carlo ou de dinâmica molecular. Métodos analíticos ou semi-analíticos só podem ser normalmente utilizados quando se estuda fases líquidas ou fluidas, sendo disso exemplo os métodos baseados em funcionais da densidade ou equações integrais para líquidos. Uma abordagem integrada de fases sólidas e fluidas requer o uso do método de Monte Carlo que, embora sujeito a erros estatísticos e enfrentando, nas suas diferentes versões, problemas de eficiência, é essencialmente um método exacto. Estes problemas de eficiência levaram ao desenvolvimento de novos métodos de Monte Carlo que estenderam e ampliaram a sua gama de utilização.

O método de Monte Carlo consiste na proposta de uma dinâmica estocástica arbitrária, que leva o sistema a mudar a sua configuração, de uma forma a que as propriedades esta-

tísticas das configurações geradas sejam aquelas que se pretendem, isto é, aquelas que são adequadas para o ensemble estatístico que se está a estudar. Apesar de a dinâmica associada ao método ser arbitrária, pode-se considerar que a evolução do sistema, de configuração para configuração, corresponde a uma evolução temporal, simulando assim o seu comportamento. As primeiras aplicações do método consideravam simulações no ensemble canónico, mas outros ensembles como o *NPT* (isobárico e isotérmico, com número de partículas constante) podem ser facilmente considerados. A arbitrariedade da dinâmica permite, desde logo, introduzir diferentes probabilidades de transição entre configurações, sem alterar as propriedades estatísticas das configurações geradas. Uma maior eficiência do método é conseguida diminuindo as correlações estatísticas entre as configurações: os erros estatísticos diminuem com o número efectivo de “novas” configurações medidas, que depende da razão entre o tempo de simulação e o tempo que uma configuração demora a descorrelacionar-se.

O primeiro grande desenvolvimento em relação aos métodos de Monte Carlo convencionais ocorreu quando se verificou que se pode, com vantagem, utilizar o método para gerar configurações com distribuições estatísticas diferentes das dos ensembles termodinâmicos, de forma a usar os resultados de uma só simulação para conhecer as propriedades do sistema numa região alargada do espaço de variáveis termodinâmicas. Métodos como o *umbrella sampling* [1, 2], os métodos multicanónicos [3–6], os métodos de ensembles expandidos [7, 8] e os métodos de matriz de transição [9–13], entre outros, procuram, a partir de uma só simulação, estimar a densidade de estados do sistema e assim obter informação sobre o seu comportamento numa gama alargada de temperaturas. Muitos destes métodos foram originalmente propostos para sistemas discretos de spins e teve que ser feita a sua extensão para variáveis contínuas e para os sistemas de partículas que aqui se estudam.

Outros métodos, como o de *parallel tempering* [14–16], também permitem obter informação numa gama de temperaturas e envolvem implicitamente uma estimativa da forma da densidade de estados numa certa gama de energias. No *parallel tempering*, em particular, são simulados simultaneamente vários sistemas em ensembles canónicos a diferentes temperaturas. Para além da actualização das posições das partículas em cada sistema, gerando configurações com a distribuição de probabilidade canónica caracterizada pela sua temperatura, são efectuadas trocas (actualizações) das temperaturas dos sistemas. Assim, simulações a baixas temperaturas que, com facilidade, podem ficar presas em regiões do espaço de fases que correspondem a estados termodinâmicos meta-estáveis, podem libertar-se destas regiões ao receber configurações provenientes de simulações a mais alta temperatura.

Paralelamente a estes desenvolvimentos, Ferrenberg e Swendsen mostraram que é possível usar uma simulação [17], ou combinar várias simulações [18], efectuadas num certo ensemble estatístico, para estimar a densidade de estados do sistema e, do mesmo modo, obter informação sobre as propriedades do sistema em regiões do espaço termodinâmico

que não eram estudadas directamente nas simulações originais. Este método ficou conhecido como método dos histogramas, embora não envolva necessariamente o seu cálculo. A utilização deste método, em particular na sua variedade dos histogramas múltiplos, é muito cómoda, no sentido em que se pode melhorar os resultados adicionando sucessivamente dados de novas simulações feitas de um modo completamente independente.

Uma outra classe de métodos propostos [19, 20] baseia-se na possibilidade de actualizar simultaneamente, em um só passo, a posição de um grupo de partículas e não apenas a posição de uma única partícula, como é usual na grande maioria dos métodos de Monte Carlo. Estes métodos são usualmente chamados de algoritmos de actualização colectiva e já existem extensões para o cálculo de propriedades de fluidos [21–23].

Refira-se também a proposta de novos métodos que simulam directamente fases em coexistência e que são dirigidos ao estudo de diagramas de fase de sistemas de partículas como aqueles que são considerados nesta tese. Trata-se, por exemplo, do método do ensemble de Gibbs [24], adequado para estudar a coexistência líquido–vapor, e do método da integração de Gibbs–Duhem [25, 26]. Este último método utiliza simulações *NPT* e requer o conhecimento, obtido por qualquer outro método apropriado, de um ponto de coexistência, a partir do qual o restante diagrama de fase é construído.

O estudo da coexistência sólido–fluido apresenta especiais problemas, dado não ser possível construir uma trajectória no espaço de variáveis termodinâmicas que ligue as duas fases de uma forma contínua. Este facto tem origem na diferença de simetria entre as duas fases e manifesta-se na ausência de ponto crítico sólido–fluido. Todavia, foi recentemente proposto um método, intitulado método de *phase switch* [27], que introduz uma energia de interacção entre as partículas e uma rede, desordenada num caso e cristalina noutro, associada a uma amostragem particular das configurações, que permite transições entre o sistema ligado à rede ordenada e o ligado à rede desordenada. Estas configurações funcionam como portas de entrada de uma fase para a outra, tornando possível que o sistema transite de uma fase fluida para uma fase cristalina. A diferença de energia livre entre as duas fases pode assim ser obtida e as condições de coexistência determinadas.

Na ausência de métodos como o *phase switch*, a coexistência sólido–fluido só pode ser estudada recorrendo a cálculos de energia livre absoluta de cada uma das duas fases e não apenas de energias livres relativas. Neste caso, pode recorrer-se a outras técnicas, tais como a expansão virial e o método de inserção de partícula de Widom [28], que são usados nesta tese, para obter uma estimativa da energia livre de Helmholtz do fluido a densidades baixas. Paralelamente, tem que se determinar a energia livre de Helmholtz absoluta do sólido, sendo o método mais aplicado a construção de uma trajectória reversível entre o sólido cristalino e um sólido de Einstein [29], para o qual se conhece exactamente o valor da energia livre.

O principal resultado desta tese consistiu na extensão, aqui efectuada, do método dos histogramas de Ferrenberg e Swendsen a extrapolações em termos da densidade. Enquanto

esse método tinha sido usado para fazer extrapolações em função da temperatura e de parâmetros do hamiltoniano que caracterizam diferentes contribuições para a energia do sistema, a extensão proposta nesta tese permite simultaneamente obter informação sobre sistemas a densidades diferentes daquelas a que foram feitas as simulações. Para isso, começa-se por relacionar a densidade de estados do sistema a dois volumes diferentes para um mesmo número de partículas.

Para mostrar a viabilidade da extensão proposta, o método foi aplicado ao sistema de Lennard-Jones, para o qual existem resultados obtidos por diferentes técnicas. Os resultados obtidos mostraram um bom acordo com os existentes para o equilíbrio líquido-vapor e também com os de Agrawal e Kofke [30] para o equilíbrio sólido-fluido, que foram calculados a partir da integração de Gibbs-Duhem. Apesar do sistema de Lennard-Jones ser, porventura, o mais estudado dos sistemas de partículas, subsiste ainda, como se verá, algum desacordo relativamente à coexistência sólido-fluido, desacordo este que não pode ser atribuído inteiramente a erros estatísticos, mas possivelmente a efeitos de tamanho finito, ou seja, do número de partículas nas simulações, ou, no caso do método da integração de Gibbs-Duhem, ao erro nas propriedades do ponto de coexistência das fases que serve de ponto de partida para a sua utilização.

A aplicação ao sistema C_{60} aqui efectuada foi porventura mais interessante, tendo em vista a importância deste sistema em termos de aplicações. Estando disponível um novo potencial de interacção entre moléculas do C_{60} [31], incluindo interacções a dois corpos e a três corpos, o primeiro objectivo foi o de determinar se, para este potencial, se previa ou não a possibilidade de encontrar o sistema numa fase líquida, numa certa gama de temperaturas e pressões. Este estudo revestia-se de particular interesse, uma vez que se encontravam disponíveis resultados de outros autores [32], que considerando potenciais diferentes, previam a possibilidade de não ser termodinamicamente estável a fase líquida do C_{60} , que até agora se mantém inobservada experimentalmente.

Tal como em outros resultados de cálculos numéricos entretanto publicados, os resultados da aplicação do método desenvolvido nesta tese prevêm a existência de uma pequena região do espaço de variáveis termodinâmicas onde é possível encontrar uma fase líquida. Nesta tese são estudados, adicionalmente, os efeitos da interacção de três partículas. Refira-se que a inclusão desta nova interacção torna as simulações efectuadas muito mais pesadas computacionalmente. Foi ainda feito um estudo pormenorizado dos efeitos de tamanho finito no cálculo das energias absolutas, que permitiu extrapolar resultados para o tamanho infinito.

No segundo capítulo da tese, são expostos alguns aspectos fundamentais a usar em capítulos posteriores e, no terceiro capítulo, descreve-se os métodos usados, em particular a extensão do método dos histogramas de Ferrenberg e Swendsen a extrapolações em função da densidade. No quarto capítulo, procede-se à revisão de alguns métodos de Monte

Carlo que têm sido usados para estudar propriedades termodinâmicas de sistemas de partículas, com particular ênfase dado à determinação de diagramas de fase. No quinto capítulo, apresenta-se os resultados de aplicação ao sistema de Lennard-Jones e, no sexto capítulo, encontram-se os resultados de aplicação ao estudo do diagrama de fase de altas temperaturas do C_{60} . Finalmente, no sétimo capítulo, são apresentadas as conclusões.

Capítulo 2

Fundamentos

2.1 Condições de estabilidade e separação de fases

As simulações realizadas para esta tese foram feitas a temperatura e volume constantes. Para tornar mais transparente a discussão que se segue das condições de estabilidade de um sistema em equilíbrio termodinâmico, vai ser considerado um sistema nessas mesmas condições, constituído por moléculas de uma única espécie.

Assume-se que, dada uma gama de valores da densidade e da temperatura, se tem um conhecimento completo das propriedades termodinâmicas desse sistema, ou seja, para cada conjunto de valores N , T e V , sabe-se qual o valor exacto da energia livre de Helmholtz F de equilíbrio. As derivadas parciais de F em ordem à temperatura e ao volume fornecem os valores da entropia e da pressão, pelo que os outros potenciais termodinâmicos podem ser imediatamente calculados. É irrelevante questionar nesta altura qual a origem desse conhecimento: pode ser um modelo teórico com uma solução exacta, um ajuste feito a um conjunto muito completo de resultados experimentais, etc.

No equilíbrio, os parâmetros internos não restringidos de um sistema em contacto com um reservatório de calor assumem os valores que minimizam o potencial de Helmholtz. Na figura 2.1 está representada a energia livre de Helmholtz por partícula em função do volume por partícula de um sistema hipotético, constituído por N partículas, com um volume fixo V , e em contacto com um reservatório de calor a uma temperatura T . O ponto P representa um estado de volume por partícula v e energia livre por partícula $f(v)$. Apesar de $Nf(v)$ ser o valor mínimo que o potencial de Helmholtz do sistema homogéneo pode tomar, é possível imaginar uma configuração macroscópica do sistema em que F assume um valor inferior. O exemplo mais simples é a situação, representada na figura, em que o sistema é dividido em duas partes com igual número de partículas e em que uma delas passa a ocupar um volume $N(v + \Delta v)/2$, o que corresponde a um volume específico $v + \Delta v$, enquanto que o volume específico da outra parte passa a ser $v - \Delta v$.

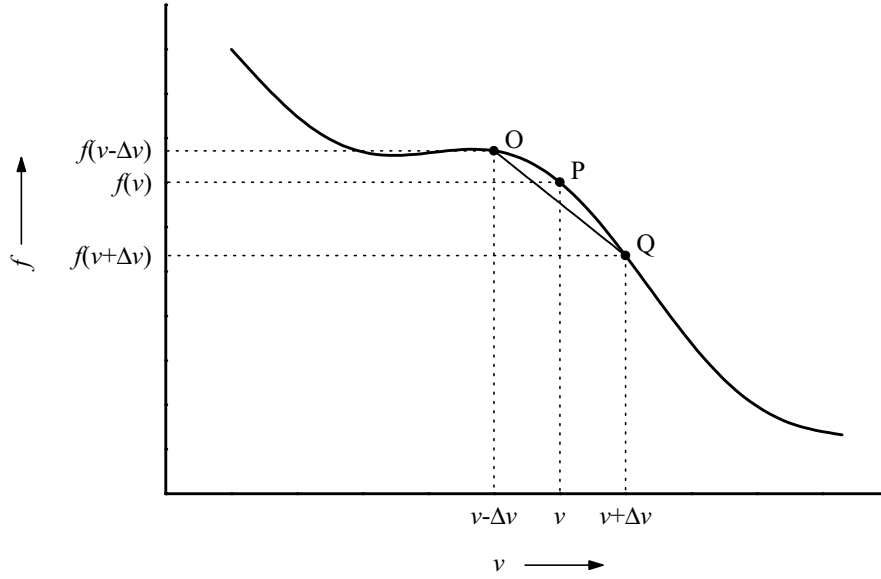


Figura 2.1: Energia livre de Helmholtz por partícula em função do volume por partícula.

No limite termodinâmico de N muito grande, as propriedades da fronteira entre os dois sistemas não têm que ser consideradas para o cálculo do novo valor da energia livre de Helmholtz, que é igual a

$$\frac{N}{2} [f(v - \Delta v) + f(v + \Delta v)] . \quad (2.1)$$

Na figura, este valor de F , dividido por N , corresponde à ordenada do ponto do segmento de recta representado que se encontra verticalmente por baixo de P.

Uma vez que é possível diminuir o valor de F do sistema separando-o em duas fases distintas, tem que se concluir que o sistema homogêneo não é estável. Para o ser, a curva de $f(v)$ teria que ser convexa e não côncava. Para $\Delta v \rightarrow 0$, a condição de estabilidade é dada por

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{v,N} \geq 0 . \quad (2.2)$$

Esta condição é demasiado restritiva, pois ainda que a segunda derivada fosse positiva em P, poderia acontecer que a separação em duas fases conduzisse a uma diminuição para certos valores de Δv . A observação da figura 2.1 mostra que se tivesse sido escolhido um valor um pouco maior de Δv , a diminuição de F teria sido maior.

Por outro lado, as duas partes em que o sistema se separa não têm que ter necessariamente o mesmo número de partículas. Na figura 2.2, está representada a mesma secção da curva de energia livre da figura anterior. O segmento de recta representado é tangente à curva nos pontos A e B. Os índices l e v foram escolhidos porque a discussão aqui feita é directamente aplicável ao caso de uma fase líquida em equilíbrio com o vapor. Se um sistema com volume específico v se dividir em duas partes de volumes específicos v_l e v_v , as fracções das partículas

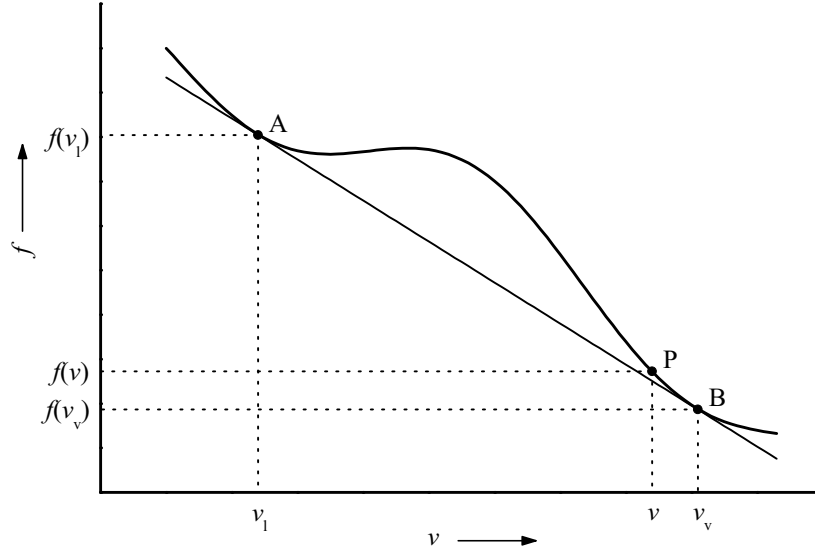


Figura 2.2: Separação de fases. Construção da dupla tangente.

nas duas partes são dadas pela regra da alavanca:

$$\alpha_1 = \frac{v - v_v}{v_1 - v_v}, \quad (2.3a)$$

$$\alpha_v = \frac{v - v_1}{v_v - v_1}. \quad (2.3b)$$

Para obter estas expressões, basta partir das duas condições que têm de ser satisfeitas: $\alpha_1 + \alpha_v = 1$, ou seja, o número de partículas deve manter-se igual a N , e $\alpha_1 N v_1 + \alpha_v N v_v = N v$ — a soma dos volumes das duas partes deve manter-se igual a V . O valor F' da energia livre de Helmholtz do sistema separado obtém-se a partir da soma das energias livres das duas partes:

$$\begin{aligned} F' &= \alpha_1 N f_1 + \alpha_v N f_v, \\ \frac{F'}{N} &= \frac{v - v_v}{v_1 - v_v} f_1 + \frac{v - v_1}{v_v - v_1} f_v. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Adicionando e subtraindo o termo $v_1 f_1 / (v_1 - v_v)$ à equação 2.4, pode-se rearranjá-la de maneira a obter

$$f' = \frac{F'}{N} = \frac{f_v - f_1}{v_v - v_1} (v - v_1) + f_1, \quad (2.5)$$

que é evidentemente o valor da ordenada do segmento de recta que corresponde à abcissa v . Assim, o novo valor da energia livre de Helmholtz é a ordenada do ponto da recta que une A a B que se encontra na vertical de P. Note-se que apesar de o ponto P obedecer à condição de estabilidade expressa na equação 2.2, ele não corresponde ao mínimo de F para um sistema à temperatura T e de volume específico v .

O aspecto mais importante que se pode concluir da observação da figura 2.2 é que nenhum ponto compreendido entre A e B é um ponto estável, pois a separação da fase homogénea em duas fases de volumes específicos v_l e v_v , com fracções de número de partículas dadas pela regra da alavanca, conduz sempre a uma diminuição do potencial de Helmholtz. Além disso, não é possível traçar nenhum segmento de recta que intercepte a curva em dois pontos que, entre A e B, não esteja sempre acima do segmento de recta representado. Em conclusão, se $v < v_l$ ou $v > v_v$, o sistema homogéneo é estável, caso contrário, a configuração macroscópica mais estável é aquela em o sistema se divide nas duas fases acima referidas.

A pressão para cada umas das fases obtém-se a partir da derivada parcial da energia livre em ordem ao volume,

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} . \quad (2.6)$$

Como o segmento de recta é tangente à recta nos pontos termodinâmicos em questão, prova-se que a pressão é a mesma para as duas fases e o seu valor é igual ao simétrico do declive do segmento de recta. A diferença entre as energias livres de Gibbs das duas fases pode também ser determinada com facilidade, a partir das relações entre potenciais termodinâmicos:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta (E - TS + PV) \\ &= \Delta (E - TS) + P\Delta V \\ &= \Delta F + P\Delta V . \end{aligned} \quad (2.7)$$

A recta que une os pontos de coordenadas (V_l, F_l) e (V_v, F_v) tem um declive $-P$, logo

$$\Delta F = -P\Delta V , \quad (2.8)$$

e a diferença entre as energias livres de Gibbs das duas fases é nula. Para uma substância simples, g , a energia livre de Gibbs por partícula, é igual ao potencial químico. As duas fases em coexistência têm valores iguais de temperatura, pressão e potencial químico.

2.2 Diagramas de fase

O conhecimento, para uma dada gama de temperaturas, dos valores da energia livre correspondentes a um valor do volume específico v ou ao seu inverso, a densidade de partículas ρ , permite traçar o diagrama de fases da substância simples, que, para cada um dos pontos termodinâmicos (T, P, ρ) acessíveis, fornece informação sobre o estado macroscópico do sistema: se há uma única fase presente ou se ele está separado em fases diferentes e, neste caso, quais são essas fases e quais as suas densidades.

Na figura 2.3 está representada a projecção no plano $\rho - T$ do diagrama de fase de uma

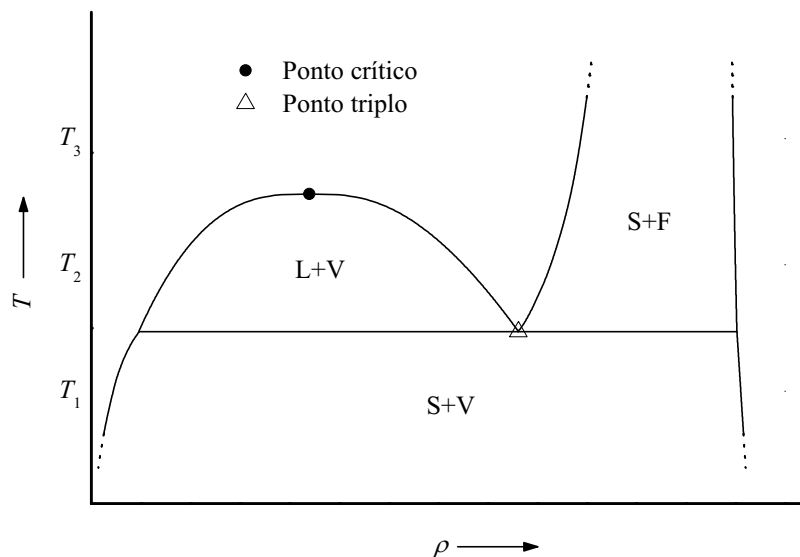


Figura 2.3: Projecção no plano $\rho - T$ do diagrama de fase de uma substância simples. As zonas de coexistência de fases estão assinaladas por: S+V — sólido e vapor, L+V — líquido e vapor e S+F — sólido e fluido.

substância simples. As zonas onde há coexistência de fases estão assinaladas por: S+V — sólido e vapor, L+V — líquido e vapor e S+F — sólido e fluido. Um triângulo marca a posição do ponto triplo, que é o único ponto termodinâmico onde as três fases coexistem. A justificação para o uso dos termos gás, vapor, líquido e fluido será apresentada posteriormente.

Se um recipiente inicialmente a uma densidade muito baixa, ou seja, na sua fase gasosa, for sujeito a uma diminuição muito lenta de volume, de maneira a que se mantenha sempre em equilíbrio térmico com um reservatório de calor à temperatura T_2 representada na figura 2.3, uma fase líquida coexistindo com a fase gasosa surgirá em princípio quando o volume específico se tornar inferior a v_g . Quando o volume específico ultrapassar v_l , passa a haver uma única fase — a líquida. Para densidades ainda maiores, surgirá uma fase sólida cristalina em equilíbrio com a fases fluida e, posteriormente, a estrutura cristalina conterá todas as moléculas. A observação da figura mostra que a mesma sequência de separação de fases não irá ocorrer se o reservatório de calor estiver à temperatura T_1 ou à temperatura T_3 .

Na figura 2.4a estão representadas as curvas da energia livre da fase fluida homogénea para as três temperaturas em consideração. Enquanto que para as duas temperaturas mais baixas existe uma zona que não obedece à condição de estabilidade, para a temperatura mais elevada a curva é sempre convexa. Isto significa que à temperatura T_3 nunca coexistem líquido e vapor.

A figura 2.4b mostra as curvas da energia livre da fase fluida homogénea $F_f(v)$ e da fase sólida cristalina $F_s(v)$ para $T = T_2$. A descontinuidade entre estas duas curvas é inevitável, pois dada a ausência de simetria da fase fluida, não é possível definir uma transição contínua

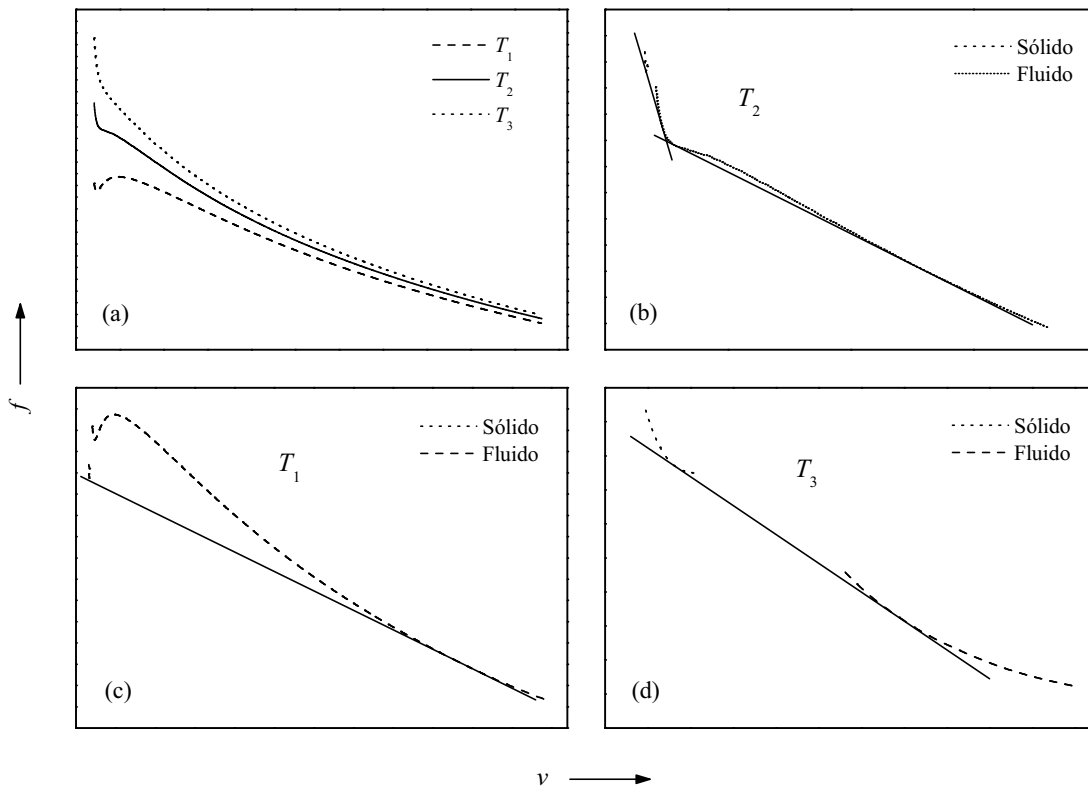


Figura 2.4: Energia livre de Helmholtz por partícula em função do volume específico para três valores representativos da temperatura. Os factores de escala das subfiguras não são iguais. a) Energia livre do fluido homogéneo para as temperaturas T_1 , T_2 e T_3 . b), c) e d) Energias livres do fluido e do sólido cristalino para as temperaturas T_2 , T_1 e T_3 , respectivamente.

em que todas as partículas em simultâneo passem de uma fase desordenada para uma fase ordenada. O traçado da dupla tangente que define a coexistência sólido-líquido exige que haja um conhecimento exacto da diferença de energia livre entre pontos das duas curvas, pelo que, no mínimo, os valores de F têm que ser conhecidos a menos de uma constante aditiva comum. Da esquerda para a direita, os quatro pontos de contacto das duas duplas tangentes representadas delimitam, respectivamente, as zonas de coexistência sólido-fluido e líquido-vapor.

Quando a temperatura toma o valor T_1 (ver a figura 2.4c), continua a existir um zona côncava da linha $F_f(v)$ (aliás, mais pronunciada que para T_2), que favorece, em termos da minimização da energia livre de Helmholtz, a separação em duas fases fluidas de diferentes densidades. Contudo, observa-se que a energia livre do sólido diminui bastante, em termos relativos, e a dupla tangente traçada no gráfico mostra que na mesma gama de volumes específicos onde a separação líquido-vapor iria diminuir a energia livre, uma diminuição ainda maior se obtém com uma mistura sólido-vapor.

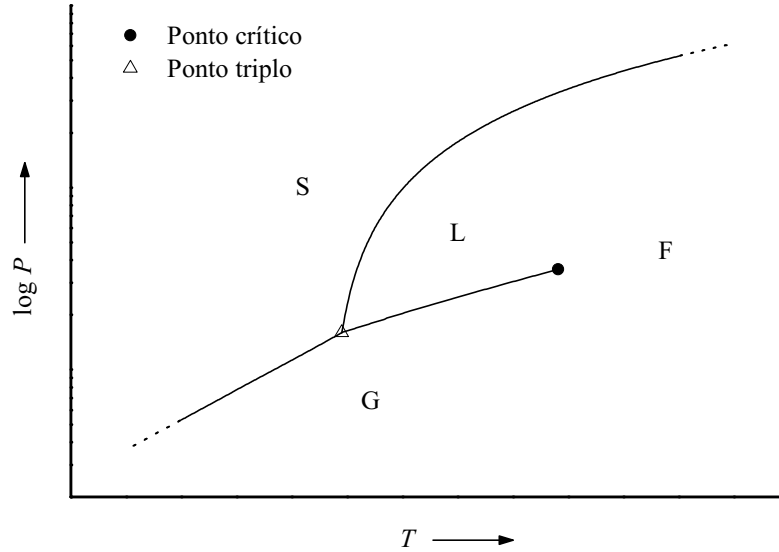


Figura 2.5: Projecção no plano $P-T$ do diagrama de fase. As letras S, L, F e G referem-se a sólido, líquido, fluido e gás.

A figura 2.4d mostra as curvas $F_f(v)$ e $F_s(v)$ para o sistema em contacto com um reservatório de calor à temperatura T_3 . Já foi observado que para esta temperatura a fase fluida não se separa em líquido e vapor. A única coexistência possível é a do sólido com o fluido. O aumento da temperatura leva a curva da energia livre do sólido para valores cada vez mais elevados em relação à curva da energia livre do líquido, pelo que a coexistência se faz com uma fase fluida de densidade grande, ao contrário do que acontece para T_1 .

Como se pode ver na figura 2.3, os valores da temperatura que separam estes diferentes comportamentos são os dos dois pontos assinalados, ponto crítico e ponto triplo. A continuação da discussão torna-se mais clara observando a projecção do diagrama de fase no plano $P-T$ (figura 2.5). Para temperaturas inferiores ao ponto triplo, só podem existir ou a fase gasosa, ou a fase sólida, ou, para uma dada pressão de coexistência, uma mistura das duas. O ponto triplo é o único ponto termodinâmico em que coexistem três fases: uma sólida cristalina e duas fluidas de diferentes densidades. Para temperaturas superiores, mas ainda menores que a do ponto crítico, a situação é precisamente aquela que foi discutida para a temperatura T_2 .

As linhas representadas na figura marcam a existência de transições de fase de primeira ordem. Quando o sistema atravessa uma dessas linhas, alterando o seu estado de uma fase para outra, há uma descontinuidade no volume por partícula. É possível provar que há também uma descontinuidade na entropia. Considere-se um ponto (T, P) sobre uma das linhas em questão. Há duas fases em presença, às quais se atribui os índices 1 e 2. Sabe-se que

$$g_1(T, P) = g_2(T, P). \quad (2.9)$$

A igualdade das energias livres de Gibbs por partícula também se verifica para um outro ponto sobre a linha, contíguo ao primeiro,

$$g_1(T + dT, P + dP) = g_2(T + dT, P + dP). \quad (2.10)$$

Subtraindo as duas equações anteriores, vem

$$dg_1 = dg_2. \quad (2.11)$$

Este resultado é evidente: como a linha é definida por $g_1 = g_2$, qualquer avanço ao longo da linha tem que provocar aumentos iguais de g_1 e g_2 . Usando $dg = -sdT + VdP$ na equação 2.11, obtém-se:

$$\begin{aligned} -s_1 dT + v_1 dP &= -s_2 dT + v_2 dP, \\ \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta s}{\Delta v}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde $\Delta s = s_2 - s_1$ e $\Delta v = v_2 - v_1$. Como Δv toma um valor finito, então tem que ocorrer também uma descontinuidade na entropia. A equação 2.12 é chamada equação de Clausius-Clapeyron. O sistema atravessa a linha, ou seja, muda inteiramente de fase, sem que a temperatura varie, mas ocorre uma absorção ou libertação de calor por partícula $l = T\Delta s$ a que se dá o nome de calor latente. A equação de Clausius-Clapeyron pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T\Delta v}. \quad (2.13)$$

O calor latente pode ser identificado com uma variação de entalpia, pois como $dh = Tds + vdP$, a uma pressão constante, vem $dh = Tds$.

A equação de Clausius-Clapeyron é válida para todas as linhas da figura 2.5. Algo especial ocorre contudo na coexistência líquido-vapor. Viu-se que à medida que a temperatura aumenta, a zona de instabilidade da fase homogênea se torna menos pronunciada e a diferença $\Delta v = v_g - v_l$ diminui. Para temperaturas superiores à temperatura do ponto crítico, a energia livre já é inteiramente convexa e não há separação de fases. À temperatura crítica T_c , ocorre uma transformação de fase contínua ou de segunda ordem; a segunda derivada de $f(v)$ é nula em v_c , Δv e Δs são iguais a zero e as flutuações de densidade muito grandes.

A possibilidade de passar o sistema de uma fase líquida para uma fase gasosa sem que ocorra uma mudança de fase, aquecendo-o até uma temperatura superior a T_c , fazendo-o expandir e arrefecendo-o de novo, põe em dúvida a existência de uma diferença fundamental entre o que é um gás ou um líquido. A mesma questão não se coloca entre o sólido e o fluido; a diferença intrínseca entre os dois — a estrutura ordenada do primeiro — exclui a existência

de um ponto crítico na linha de coexistência sólido–fluido denso.

Para evitar ambiguidades e ser coerente no resto deste trabalho, propõe-se uma nomenclatura para as possíveis fases não ordenadas (a definição de sólido cristalino é inequívoca), isoladas ou em coexistência. O gás é uma fase não ordenada, isolada, a uma temperatura menor ou igual a T_c e a uma densidade menor ou igual a ρ_c . Quando em coexistência com o líquido ou o sólido, o gás toma o nome de vapor. O líquido é uma fase não ordenada, isolada, ou em coexistência com o vapor, a uma temperatura menor ou igual a T_c e a uma densidade maior ou igual que ρ_c . O fluido, em sentido restrito, é uma fase não ordenada, isolada e a uma temperatura superior a T_c , ou em coexistência com o sólido e a uma temperatura maior ou igual que a do ponto triplo. As letras que identificam as fases e as linhas de coexistência nas figuras 2.3 e 2.5 seguem esta convenção. Para além da inevitável ambiguidade no ponto crítico, note-se que no ponto triplo tanto se pode chamar líquido à fase não ordenada mais densa, porque coexiste com o vapor, como se pode chamar-lhe fluido, porque coexiste com o sólido.

2.3 O ensemble canónico

Chama-se colectividade estatística ou ensemble¹ a um conjunto muito numeroso de réplicas de um sistema, cada uma delas encontrando-se num dos estados acessíveis ao sistema em estudo. Cada réplica tem uma evolução dinâmica determinada pelas equações do movimento. Considere-se um dado instante de tempo e conte-se o número de cópias do sistema que se encontra na vizinhança $d\mu$ de um dado ponto P do espaço de fases. Dividindo o resultado pelo número total de cópias do sistema, obtém-se a probabilidade $\rho(P)d\mu$. A média estatística sobre o ensemble de qualquer grandeza física A , que toma o valor $A(P)$ quando o sistema está na vizinhança do ponto P , é dada por

$$\langle A \rangle = \int_{EF} A(P) \rho(P) d\mu, \quad (2.14)$$

onde a integração é feita sobre todo o espaço de fases. A média de ensemble dará o mesmo resultado que a média temporal de um único sistema se a condição ergódica, que será discutida posteriormente, for satisfeita.

No caso do sistema replicado ser um sistema fechado, de paredes rígidas, que pode trocar energia com um reservatório de calor a uma temperatura T e que, por isso, não tem uma energia total constante, diz-se que se trata de um ensemble canónico. A assunção fundamental da física estatística de equilíbrio — um sistema fechado e isolado encontra-se com igual probabilidade em qualquer um dos estados acessíveis — pode ser aplicada ao sistema total

¹ Adota-se a palavra como sendo portuguesa, sem ênfase tipográfico.

constituído pelo sistema em estudo e pelo reservatório de calor. A distribuição de probabilidade para o sistema em estudo, a que se chama distribuição canónica, é

$$\rho(P)d\mu = \frac{\exp[-\beta E(P)] d\mu}{\int_{EF} \exp[-\beta E(P)] d\mu}, \quad (2.15)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ e $E(P)$ é a energia do sistema quando se encontra na vizinhança do ponto P . O numerador da fracção tem o nome de factor de Boltzmann e o denominador, que normaliza a distribuição de probabilidade, é a função de partição Z . A energia livre de Helmholtz do sistema calcula-se directamente da função de partição,

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (2.16)$$

Os espaços de fases dos sistemas estudados neste trabalho são espaços com $6N$ dimensões. Cada uma das N partículas contribui com três coordenadas de posição e com três momentos. O hamiltoniano dos sistemas tem uma contribuição de energia cinética T e uma contribuição de energia potencial U , que é função das coordenadas de todas as partículas, representadas aqui por \mathbf{r}^N , mas não dos seus momentos \mathbf{p}^N . A função de partição é, então, dada por

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{EF} \exp\{-\beta[T(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N)]\} d\mu, \quad (2.17)$$

onde h é a constante de Planck e a divisão por $N!$ leva em conta a indistinguibilidade das partículas — este último termo não aparece no cálculo da função de partição do sólido, pois cada partícula está associada a um ponto da rede cristalina. O integral pode ser escrito como o produto de dois integrais, um sobre as coordenadas de posição e outro sobre os momentos, e a função de partição fica expressa como

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2 + p_{z,i}^2}{2m}\right) dp_{x,1} \dots dp_{z,N} \\ + \int_V \dots \int_V \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.18)$$

A função de partição pode ser escrita como o produto de um termo cinético por um termo configuracional,

$$Z = Z_{\text{cin}} Z_{\text{conf}}. \quad (2.19)$$

Existe alguma arbitrariedade envolvida na atribuição de $1/N!$ e h^{-3N} a cada um dos factores da equação anterior, mas segue-se aqui a definição mais comum, encontrada nomeadamente

no livro de Allen e Tildesley [33]:

$$Z_{\text{conf}} = \int_V \dots \int_V \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2.20)$$

$$Z_{\text{cin}} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2 + p_{z,i}^2}{2m}\right) dp_{x,1} \dots dp_{z,N}. \quad (2.21)$$

O cálculo de Z_{cin} é imediato e tem como resultado

$$Z_{\text{cin}} = \frac{\lambda_T^{-3N}}{N!}, \quad (2.22)$$

onde λ_T é o comprimento de onda de de Broglie térmico,

$$\lambda_T = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2}. \quad (2.23)$$

No caso particular do gás ideal, a energia potencial é nula e a função exponencial na expressão da função de partição configuracional toma o valor 1, pelo que se tem $Z_{\text{conf}} = V^N$. A função de partição do gás ideal é dada, então, por

$$Z_{\text{id}} = Z_{\text{cin}} V^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N. \quad (2.24)$$

No caso geral, a função de partição total pode ser expressa como o produto de uma parte ideal por uma parte de excesso:

$$Z = Z_{\text{id}} Z_{\text{exc}}, \quad (2.25)$$

com

$$Z_{\text{exc}} = V^{-N} Z_{\text{conf}} = V^{-N} \int_V \dots \int_V \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.26)$$

Aplicando a equação 2.16, é possível obter as relações correspondentes para a energia livre de Helmholtz:

$$F = F_{\text{cin}} + F_{\text{conf}} = \left[-Nk_B T (-\ln N - 3 \ln \lambda_T + 1) \right] + \left(-k_B T \ln Z_{\text{conf}} \right), \quad (2.27)$$

$$F = F_{\text{id}} + F_{\text{exc}} = \left[-Nk_B T \left(\ln \frac{V}{N} - 3 \ln \lambda_T + 1 \right) \right] + \left[-k_B T (\ln Z_{\text{conf}} - N \ln V) \right]. \quad (2.28)$$

O estudo da coexistência de fases não ordenadas pode ser feito levando apenas em conta a parte configuracional da energia livre, porque para todos os pontos de $F^{(\text{flu})}(V)$, a uma temperatura constante, F_{cin} é apenas uma constante aditiva. Contudo, quando se pretende estudar

a coexistência com a fase sólida cristalina, é preciso levar em conta que, para o sólido,

$$F^{(\text{sol})} = F_{\text{cin}}^{(\text{sol})} + F_{\text{conf}}^{(\text{sol})} = \left(3Nk_{\text{B}}T \ln \lambda_T \right) + \left(-k_{\text{B}}T \ln Z_{\text{conf}}^{(\text{sol})} \right), \quad (2.29)$$

pelo que a comparação correcta das energias livres do sólido com as energias livres do fluido exige que o termo $-Nk_{\text{B}}T(-\ln N + 1)$ não seja ignorado. O mesmo cuidado não é necessário com $3Nk_{\text{B}}T \lambda_T$, que aparece nas duas expressões.

Em conclusão, estabelece-se que, salvo posterior indicação local em contrário, as energias livres de Helmholtz calculadas e tabeladas neste trabalho estão definidas por

$$F^{(\text{flu})} = Nk_{\text{B}}T(\ln N - 1) - k_{\text{B}}T \ln Z_{\text{conf}}^{(\text{flu})}, \quad (2.30)$$

$$F^{(\text{sol})} = -k_{\text{B}}T \ln Z_{\text{conf}}^{(\text{sol})}. \quad (2.31)$$

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Simulações de Monte Carlo no ensemble canónico

Conhecendo-se a expressão da energia potencial $U(\mathbf{r}^N)$ de um sistema, a determinação da média de uma dada grandeza A no ensemble canónico faz-se calculando

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \exp \{ -\beta [T(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N)] \} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}{\int \exp \{ -\beta [T(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N)] \} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N} . \quad (3.1)$$

Em geral, a média de funções que dependem dos momentos são fáceis de integrar analiticamente [34]. Os problemas surgem com o cálculo da média de funções do tipo $A(\mathbf{r}^N)$. Nesse caso, a integração nos momentos demonstrada na secção anterior leva a que a equação 3.1 se reduza a uma integração no espaço de configurações,

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{r}^N) \exp [-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N}{\int \exp [-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N} . \quad (3.2)$$

Só em casos muito raros é que estes integrais podem ser calculados analiticamente. Uma integração numérica convencional é impraticável, pois mesmo para um sistema tridimensional com, por exemplo, uma centena de partículas, calcular a função a integrar para 10 valores numéricos de cada coordenada levaria a um número de cálculos da ordem de 10^{300} .

Os métodos de Monte Carlo são ferramentas alternativas para calcular integrais de funções mal comportadas ou de dimensionalidade muito grande. Aplicando-os na sua forma mais simples, obtém-se uma estimativa $\langle A \rangle_M$ para o valor médio de A , seleccionando aleatoriamente um número M de configurações $\mathbf{r}^N(i)$ do sistema, com igual probabilidade de

escolher qualquer ponto do espaço de configurações, e calculando

$$\langle A \rangle_M = \frac{\sum_{i=1}^M A[\mathbf{r}^N(i)] \exp \{-\beta U[\mathbf{r}^N(i)]\}}{\sum_{i=1}^M \exp \{-\beta U[\mathbf{r}^N(i)]\}}. \quad (3.3)$$

É de esperar que a qualidade da estimativa aumente com o número M , mas a escolha uniforme das configurações $\mathbf{r}^N(i)$, a que se chama amostragem simples, não conduz a bons resultados, pois a esmagadora maioria das configurações tem factores de Boltzmann ínfimos e se se quer estimar correctamente o integral deve-se procurar os pontos com contribuições significativas. Para isso, usa-se a amostragem por importância, ou seja, selecciona-se as configurações de acordo com uma distribuição de probabilidade $p(i)$ apropriada. A expressão da estimativa da média A tem que ser alterada, para corrigir a sobre(sub)representação de cada configuração:

$$\langle A \rangle_M = \frac{\sum_{i=1}^M A(i)[p(i)]^{-1} \exp [-\beta U(i)]}{\sum_{i=1}^M [p(i)]^{-1} \exp [-\beta U(i)]}. \quad (3.4)$$

Na equação anterior, foi introduzida a notação $A(i)$ como forma simplificada de escrever uma grandeza $A\{\mathbf{r}^N(i)\}$.

A escolha natural da distribuição de probabilidade de amostragem de Monte Carlo é a distribuição de probabilidade de equilíbrio, proporcional ao factor de Boltzmann,

$$p(i) = \frac{\exp [-\beta U(i)]}{Z_{\text{conf}}}, \quad (3.5)$$

e a estimativa passa a ser dada simplesmente por uma média aritmética,

$$\langle A \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(i). \quad (3.6)$$

Antes de prosseguir, é importante realçar que este método permite calcular uma estimativa para a razão dos integrais da equação 3.2, mas não para cada um dos dois integrais separadamente: não é possível usá-lo para calcular a função de partição configuracional e a energia livre de Helmholtz.

A primeira solução para o problema de como gerar a distribuição de probabilidades apropriada foi apresentada por Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller e Teller [35], em 1953. O algoritmo de Metropolis continua a ser amplamente aplicado e é usado para as simulações no ensemble canónico realizadas neste trabalho. Os pormenores das simulações serão apresentados posteriormente, mas os aspectos essenciais do algoritmo podem ser descritos em

muito poucas palavras. Parte-se de uma configuração inicial do sistema, selecciona-se aleatoriamente uma das partículas, sem preferência por nenhuma delas, e escolhe-se de forma aleatória e uniforme um ponto num cubo centrado na posição original da partícula. Assim se propõe uma nova configuração para o sistema. Calcula-se, então, qual a correspondente variação da energia potencial do sistema se a partícula passasse a ocupar essa nova posição. Dependendo do valor dessa variação, o deslocamento é ou não aceite, mas, para efeito do cálculo de médias no ensemble canónico, considera-se que uma nova configuração foi gerada, ainda que, devido à rejeição do deslocamento, e portanto da nova configuração proposta, esta seja igual à anterior. Depois de repetir este procedimento um número suficiente de vezes, diz-se que foi atingido o equilíbrio e as configurações subsequentes são geradas de acordo com a distribuição canónica.

Este algoritmo introduz uma dinâmica estocástica no sistema: num dado passo do processo de simulação, o sistema encontra-se num estado caracterizado por uma configuração $\mathbf{r}^N(\alpha)$. A partir deste estado, é gerado um novo estado $\mathbf{r}^N(\omega)$. No caso mais simples, o novo estado difere do primeiro apenas na posição de uma partícula, mas existem algoritmos baseados em alterações mais complexas da configuração do sistema. O uso de números aleatórios implica que, partindo do estado α , existe uma dada probabilidade de transição $\mathcal{T}(\alpha \rightarrow \omega)$ para o estado ω . Estas probabilidades não variam com o tempo e dependem apenas de α e ω , e não da história do sistema, isto é, dos estados visitados em passos anteriores. Como se conclui a partir da descrição prévia do algoritmo de Metropolis, $\mathcal{T}(\alpha \rightarrow \alpha)$ pode ser diferente de zero. As probabilidades de transição definem uma matriz (a matriz das probabilidades de transição, \mathcal{T}) que verifica a normalização $\sum_{\omega} \mathcal{T}(\alpha \rightarrow \omega) = 1$. A dinâmica estocástica assim definida é um processo estocástico de Markov que, como se encontra definido em tempo discreto, é conhecido por cadeia de Markov.

A probabilidade $p(\omega, n)$ de o sistema, no passo n , se encontrar na configuração ω , obedece à equação de Chapman–Kolmogorov [36],

$$p(\omega, n) = \sum_{\alpha} \mathcal{T}(\alpha \rightarrow \omega) p(\alpha, n-1), \quad (3.7)$$

que também pode ser escrita em termos matriciais como $\mathbf{p}(n) = \mathcal{T} \mathbf{p}(n-1)$. Pode-se ainda iterar a equação e escrever,

$$\mathbf{p}(n) = \mathcal{T}^n \mathbf{p}(0). \quad (3.8)$$

Existe alguma arbitrariedade na escolha das probabilidades de transição. É necessário requerer duas propriedades: (1) que o sistema atinja, para tempos suficientemente longos, uma única distribuição estacionária, $p(\alpha)$, isto é, $\lim_{n \rightarrow \infty} p(\alpha, n) = p(\alpha)$ e (2) que esta distribuição de probabilidade assintótica seja a distribuição de probabilidade de amostragem em que se está interessado. Estes dois requisitos não especificam univocamente a forma de $\mathcal{T}(\alpha \rightarrow \omega)$.

A matriz das probabilidades de transição deve obedecer a:

$$p(\omega) = \sum_{\alpha} \mathcal{T}(\alpha \rightarrow \omega) p(\alpha), \quad (3.9)$$

o que mostra que a distribuição estacionária deve ser um vector próprio da matriz $\mathcal{T}(\alpha \rightarrow \omega)$ com valor próprio igual a um. Pode-se demonstrar que este valor próprio é único quando a matriz de probabilidades de transição verifica a condição de ergodicidade, isto é, quando, partindo de qualquer um dos estados, seja possível, dado um número de passos suficiente, chegar a cada um dos outros estados. Desta forma, fica garantido o requisito (1) atrás enunciado [37, 38].

O requisito (2) é satisfeito se a matriz das probabilidades de transição verificar a condição de equilíbrio local relativamente à distribuição estacionária, que se exprime como

$$p(\alpha) \mathcal{T}(\alpha \rightarrow \omega) = p(\omega) \mathcal{T}(\omega \rightarrow \alpha), \quad (3.10)$$

e estipula que, no regime assintótico, há tantas transições de α para ω como de ω para α . Somando ambos os membros desta equação relativamente a α , e usando a propriedade de normalização da matriz de probabilidades de transição, obtém-se a equação 3.9 que mostra que $p(\omega)$ é a distribuição assintótica. A condição de equilíbrio local é uma condição suficiente mas não necessária [39]. Contudo, ela fornece meios tão convenientes para construir probabilidades de transição que há ainda muito poucos métodos de Monte Carlo que aproveitam as potencialidades de probabilidades de transição menos restritivas [40].

Quando a distribuição desejada é a distribuição canónica, a condição de equilíbrio local fica

$$\frac{\mathcal{T}(\alpha \rightarrow \omega)}{\mathcal{T}(\omega \rightarrow \alpha)} = \frac{p(\omega)}{p(\alpha)} = e^{-\beta[U(\omega) - U(\alpha)]}. \quad (3.11)$$

Cada passo da cadeia de Markov é construído a partir de dois processos sucessivos: uma nova configuração ω é proposta com uma probabilidade $\mathcal{S}(\alpha \rightarrow \omega)$ e posteriormente aceite com uma probabilidade $\mathcal{A}(\alpha \rightarrow \omega)$. A probabilidade de transição é dada pelo produto destes dois termos,

$$\mathcal{T}(\alpha \rightarrow \omega) = \mathcal{S}(\alpha \rightarrow \omega) \times \mathcal{A}(\alpha \rightarrow \omega). \quad (3.12)$$

No caso do algoritmo de Metropolis, a matriz $\mathcal{S}(\alpha \rightarrow \omega)$ é simétrica. Dadas duas configurações que se distinguem pela posição de apenas uma das partículas¹, a probabilidade de essa partícula ser escolhida é sempre igual a $1/N$, e como os módulos dos deslocamentos são iguais e não existe uma direcção ou sentido privilegiado do movimento a tentar, conclui-se que, de facto, $\mathcal{S}(\alpha \rightarrow \omega) = \mathcal{S}(\omega \rightarrow \alpha)$. Assim, neste caso, a condição de equilíbrio local

¹Este é a única situação em que a probabilidade de selecção pode ser diferente de zero.

simplifica-se para

$$\frac{\mathcal{A}(\alpha \rightarrow \omega)}{\mathcal{A}(\omega \rightarrow \alpha)} = e^{-\beta[U(\omega) - U(\alpha)]}. \quad (3.13)$$

A equação 3.13 define a razão entre as probabilidades de aceitação de transições simétricas, mas, para além disso, dá inteira liberdade para a criação de algoritmos com diferentes matrizes $\mathcal{A}(\alpha \rightarrow \omega)$. Pode-se provar [34] que a escolha feita por Metropolis e seus colaboradores,

$$\mathcal{A}(\alpha \rightarrow \omega) = \begin{cases} e^{-\beta[U(\omega) - U(\alpha)]} & \text{se } U(\omega) - U(\alpha) > 0 \\ 1 & \text{se } U(\omega) - U(\alpha) < 0, \end{cases} \quad (3.14)$$

é a mais eficiente, no sentido em que, para uma mesma matriz de proposta de configurações, leva a um maior número de transições aceites. Se um movimento hipotético de uma partícula conduz a uma diminuição de energia, ele é imediatamente aceite; se a energia aumenta, um número aleatório é escolhido de uma distribuição uniforme entre 0 e 1 e o movimento é aceite se esse número for menor que $\exp\{-\beta[U(\omega) - U(\alpha)]\}$.

A eficiência de um algoritmo de Monte Carlo, no entanto, deve ser discutida tendo em atenção a correlação temporal das variáveis medidas e das configurações geradas. Se a matriz \mathcal{S} for escolhida de modo a que as duas configurações se encontrem muito próximas no espaço de configurações, a probabilidade de aceitação será elevada, mas também o será a correlação entre configurações e os estimadores das médias virão afectados de um erro grande. Por outro lado, se a matriz \mathcal{S} conduzir à proposta de configurações muito distintas, a probabilidade de aceitação será muito reduzida e a correlação entre configurações voltará a ser elevada. Por isso, foi sugerido, como regra de ouro, escolher a matriz de proposta de modo a obter uma probabilidade de aceitação intermédia e próxima de um meio.

Todavia, uma optimização do algoritmo só pode ser realizada através da medição de tempos de correlação. Por exemplo, pode demonstrar-se que, para uma simulação no ensemble canónico, com o estimador da observável definido em 3.6, a variância do estimador obedece a:

$$\delta^2(\langle A \rangle_M) = \frac{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}{M} (1 + 2\tau_A), \quad (3.15)$$

onde o tempo de correlação é obtido por integração (soma) da função de autocorrelação temporal, em regime estacionário, $\tau_A = 1/2 + \sum_{n=1}^{\infty} C_A(n)$. A função de autocorrelação [41, 42] define-se como:

$$C_A(n) = \frac{\langle A(i+n)A(i) \rangle - \langle A \rangle^2}{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}, \quad (3.16)$$

onde a média $\langle A(i+n)A(i) \rangle$ é obtida a partir da distribuição de probabilidade conjunta, $p[A(i), i; A(i+n), i+n]$, em dois instantes de tempo diferentes, i e $i+n$. Em regime estacionário, esta distribuição de probabilidade não depende do instante i considerado e pode

ser usado o estimador

$$\langle A(i+n)A(i) \rangle_M = \frac{1}{M-n} \sum_{i=1}^{M-n} A(i)A(i+n). \quad (3.17)$$

3.2 Métodos de reponderação

A realização de uma simulação de Monte Carlo num dado ensemble termodinâmico, com o objectivo de obter estimativas de valores de quantidades físicas para um determinado conjunto de valores dos parâmetros que definem macroscopicamente o sistema, disponibiliza informação sobre os estados microscópicos do sistema relevantes para esse cálculo. Os métodos de reponderação permitem usar essa informação para calcular estimativas noutros pontos termodinâmicos não muito afastados dos pontos onde foram feitas as simulações.

3.2.1 Histogramas simples

Considere-se um sistema que se encontra a um volume constante e em contacto com um reservatório de calor a uma temperatura T_j . Para simplificar a notação, usa-se i para representar um estado com uma configuração $\mathbf{r}^N(i)$. Sabe-se que a distribuição de probabilidade canónica é

$$\rho(i, \beta_j) = \frac{e^{-\beta_j U(i)}}{Z(\beta_j)}, \quad (3.18)$$

onde $Z(\beta_j)$ é a função de partição configuracional à temperatura $T_j = 1/k_B\beta_j$. Uma simulação de Monte Carlo, a que se atribui o índice j , com amostragem por importância de Boltzmann efectuada à temperatura T_j , gera estados com uma distribuição de probabilidade

$$p_j(i) = \frac{e^{-\beta_j U(i)}}{Z(\beta_j)}. \quad (3.19)$$

Usando a equação 3.4, obtém-se, a partir da simulação j , o resultado esperado da estimativa do valor médio de uma grandeza A para o mesmo ponto termodinâmico onde foi realizada a simulação,

$$\langle A(\beta_j) \rangle_j = \frac{1}{M_j} \sum_{i=1}^{M_j} A_j(i), \quad (3.20)$$

onde M_j é o número de medidas da simulação².

A partir dos mesmos dados, é possível produzir uma estimativa para o valor médio da mesma grandeza, à mesma densidade, mas a uma temperatura T diferente de T_j . Voltando a

²Trocou-se a notação $\langle A \rangle_{M_j}$, que seria coerente com a equação 3.4, por uma notação mais simples $\langle A \rangle_j$.

aplicar a equação 3.4, vem

$$\begin{aligned}\langle A(\beta) \rangle_j &= \frac{\sum_{i=1}^{M_j} A_j(i) \left[\frac{e^{-\beta_j U(i)}}{Z(\beta_j)} \right]^{-1} e^{-\beta U(i)}}{\sum_{i=1}^{M_j} \left[\frac{e^{-\beta_j U(i)}}{Z(\beta_j)} \right]^{-1} e^{-\beta U(i)}} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^{M_j} A_j(i) e^{-(\beta - \beta_j) U(i)}}{\sum_{i=1}^{M_j} e^{-(\beta - \beta_j) U(i)}}.\end{aligned}\quad (3.21)$$

De acordo com Ferrenberg e Swendsen [43], McDonald e Singer [44] foram, em 1967, os primeiros a usar esta reponderação para estimar os valores de grandezas termodinâmicas a temperaturas diferentes daquela a que foi feita uma simulação de Monte Carlo. Contudo, as potencialidades deste método, nomeadamente para o estudo de transições de fase, não foram reconhecidas na altura e só após uma reintrodução por Ferrenberg e Swendsen [17], em 1988, é que ele se tornou uma ferramenta usada amplamente em estudos de Monte Carlo.

A energia livre de Helmholtz não pode ser calculada a partir de um expressão do tipo da equação 3.4, mas é possível calcular a diferença de energia livre entre o ponto termodinâmico onde foi feita a simulação e um outro de temperatura T . Uma estimativa da função de partição $Z(\beta)$ pode em geral ser obtida a partir das medidas da energia potencial para M_j configurações $\mathbf{r}^N(i)$, escolhidas segundo uma distribuição de probabilidade $p_j(i)$:

$$Z(\beta) = \frac{1}{M_j} \sum_{i=1}^{M_j} [p_j(i)]^{-1} e^{-\beta U(i)}.\quad (3.22)$$

Neste caso, os estados são os visitados pela simulação canónica à temperatura T_j , e vem

$$\begin{aligned}Z(\beta) &= M_j^{-1} \sum_{i=1}^{M_j} \left[\frac{e^{-\beta_j U(i)}}{Z(\beta_j)} \right]^{-1} e^{-\beta U(i)} \\ &= Z(\beta_j) M_j^{-1} \sum_{i=1}^{M_j} e^{-(\beta - \beta_j) U(i)}.\end{aligned}\quad (3.23)$$

A relação entre as energias livres é

$$\beta F(\beta) - \beta_j F(\beta_j) = -\ln \left[M_j^{-1} \sum_{i=1}^{M_j} e^{-(\beta - \beta_j) U(i)} \right].\quad (3.24)$$

O nome de método dos histogramas simples deve-se ao facto de as suas formulações iniciais terem sido feitas em termos de histogramas. Quando se deseja calcular a média de uma

grandeza A , é possível usar o método sem registar todos os valores $A(i)$ e $U(i)$, construindo em alternativa um histograma duplo. Define-se $h_j(U, A)$ como o número de configurações visitadas pela simulação j a que correspondem energias potenciais contidas no intervalo da classe centrada no valor U e valores da grandeza A a estimar contidos no intervalo da classe centrada no valor A . As equações 3.21 e 3.24 reescrevem-se, respectivamente, como

$$\langle A(\beta) \rangle_j = \frac{\sum_{U,A} h_j(U, A) A e^{-(\beta - \beta_j)U}}{\sum_{U,A} h_j(U, A) e^{-(\beta - \beta_j)U}}, \quad (3.25)$$

e

$$\beta F(\beta) - \beta_j F(\beta_j) = -\ln \left[\sum_{U,A} \frac{h_j(U, A)}{M_j} e^{-(\beta - \beta_j)U} \right], \quad (3.26)$$

onde os somatórios são feitos sobre todas as classes do histograma. As grandes capacidades de armazenamento dos computadores modernos permitem evitar a complexidade extra de programação e os erros associados à discretização (no caso de sistemas de variáveis contínuas) que o uso de histogramas causaria.

Ao fazer uma simulação à temperatura T_j com amostragem por importância, privilegia-se estatisticamente as configurações relevantes, ou seja, aquelas que dão origem a factores de Boltzmann elevados. Para uma temperatura muito diferente de T_j , as configurações relevantes encontrar-se-ão em zonas relativamente distantes do espaço de configurações, visitadas pela simulação com probabilidade muito reduzida. Dado que é gerado um número finito de configurações, isto significa que há necessariamente uma limitação no que diz respeito ao intervalo de valores $\Delta\beta = \beta - \beta_j$ no qual é possível estimar $\langle A(\beta) \rangle$ com um erro aceitável.

A probabilidade de se observar uma energia U a uma temperatura inversa β_j tem um máximo para $\widetilde{U}(\beta_j)$ e toma valores significativos num intervalo de energias

$$\sqrt{\langle (\Delta U)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{C_V}{k_B \beta_j^2}}, \quad (3.27)$$

onde C_V é a capacidade térmica do sistema. Para β diferente de β_j , a região de energia que mais contribui para o cálculo de $\langle U(\beta) \rangle$ encontra-se próxima de $\widetilde{U}(\beta)$ e afastada da região em torno de $\widetilde{U}(\beta_j)$ onde os valores registados na simulação se concentram. Assim, uma estimativa do intervalo de extrapolação aceitável pode ser obtida da condição de que a distância entre as energias médias correspondentes às duas temperaturas seja menor que o desvio padrão da distribuição de probabilidade da energia:

$$|\langle U(\beta) \rangle - \langle U(\beta_j) \rangle| < \sqrt{\frac{C_V(\beta_j)}{k_B \beta_j^2}}. \quad (3.28)$$

Fazendo a aproximação

$$\langle U(\beta) \rangle - \langle U(\beta_j) \rangle \simeq \left[\frac{d\langle U \rangle}{d\beta} \right]_{\beta_j} (\beta - \beta_j) = \frac{C_V(\beta_j)}{k_B \beta_j^2} \Delta\beta, \quad (3.29)$$

chega-se a

$$\frac{|\Delta\beta|}{\beta_j} < \sqrt{\frac{k_B}{C_V(\beta_j)}}. \quad (3.30)$$

A largura do intervalo de extrapolação diminui com $\sqrt{C_V}$, e, portanto, como $C_V \sim N$, é tanto menor quanto maior é o sistema simulado. As referências [45] e [46] podem ser consultadas para obter informação mais exaustiva sobre as diferentes fontes de erro no método dos histogramas e sobre os intervalos de extrapolação a elas associados.

3.2.2 Histogramas múltiplos

O método dos histogramas simples permite estimar valores médios de grandezas observáveis para temperaturas próximas daquela a que foi realizada uma simulação de Monte Carlo. Quando se pretende obter valores de $\langle A \rangle$ para uma maior gama de temperaturas, pode-se usar este método, realizando uma série de R simulações de índices $1 \leq j \leq R$, a diferentes temperaturas, e usar cada simulação para fazer extrapolações na vizinhança da sua temperatura T_j .

Uma técnica mais apropriada deve juntar a informação de todas as simulações j que visitam estados relevantes para o cálculo de uma estimativa de $\langle A(\beta) \rangle$. A cada simulação está associada uma probabilidade de se obter uma energia potencial que tem um máximo para \widetilde{U}_j . Quanto menor for a diferença entre T e T_j , mais informação útil para extrapolações à temperatura T poderá ser extraída. Uma opção simplista seria usar o método dos histogramas simples e estimar $\langle A(\beta) \rangle$ a partir de uma média ponderada dos valores $\langle A(\beta) \rangle_j$, em que os pesos diminuiriam com $|T - T_j|$. Um critério mais preciso poderia levar em conta os números de medidas M_j e os desvios padrão de cada distribuição. O problema associado a esta opção pode ser visualizado com o auxílio da figura 3.1, onde estão representadas três distribuições de probabilidade da energia potencial de um sistema hipotético. Supondo que foram feitas simulações com um mesmo número de medidas para as temperaturas T_1 e T_2 , a partir das quais foi possível reproduzir com uma boa aproximação $\rho_1(U)$ e $\rho_2(U)$, é em princípio possível, por meio de reponderação, obter uma boa estimativa para $\rho(U)$. Contudo, o método será mais exacto se os pesos atribuídos a cada simulação variarem com U : quanto maior for U , maior deve ser o peso relativo da simulação 2.

Ferrenberg e Swendsen [18], em 1989, propuseram o método dos histogramas múltiplos, que permite combinar de forma otimizada dados de um número arbitrário de simulações

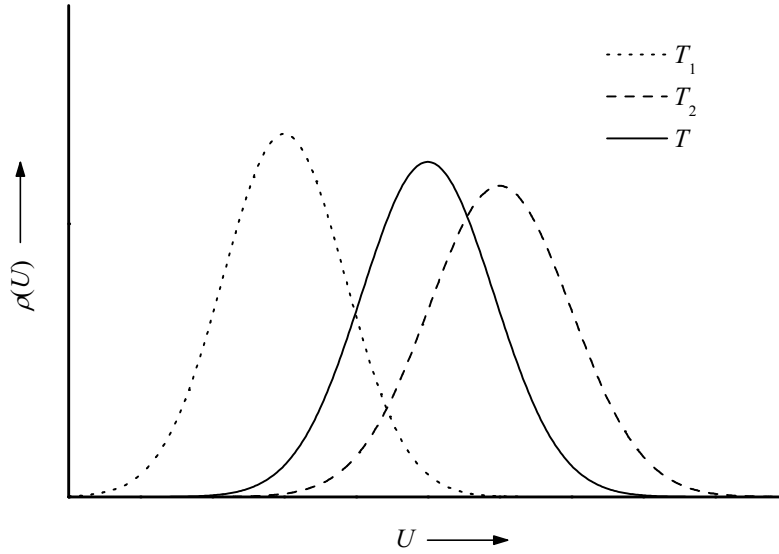


Figura 3.1: Distribuições de probabilidade da energia potencial de um sistema a três temperaturas diferentes.

a diferentes temperaturas. O objectivo do método é construir uma distribuição $\rho_{\text{HM}}(U, \beta)$ o mais próxima possível da real. Como os dados das simulações são discretos e em número finito, a melhor maneira de analisar o problema é contar de entre o total M_j dos estados gerados em cada simulação j , quantos têm energias na vizinhança de um dado valor U . O uso de histogramas é assim recuperado: $h_j(U)$ é o resultado dessa contagem.

Usando a distribuição de probabilidade canónica, pode-se escrever

$$\rho(U, \beta) = \Omega(U) \frac{e^{-\beta U}}{Z(\beta)}, \quad (3.31)$$

onde $\Omega(U)$ é o número total de diferentes estados acessíveis ao sistema quando ele tem uma energia U . O problema da determinação de $\rho(U, \beta)$ fica solucionado se $\Omega(U)$ for determinado a menos de uma constante multiplicativa³. Se a simulação j tivesse uma duração infinita, a fracção das medidas de energia que teria como resultado U seria $\Omega(U) \exp(-\beta_j U) / Z_j$. Na prática, essa fracção é estimada por $h_j(U) / M_j$. A estimativa da densidade de estados fornecida pela simulação é, então,

$$\begin{aligned} \Omega_j(U) &= \frac{h_j(U)}{M_j} Z_j e^{\beta_j U} \\ &= \frac{h_j(U)}{M_j} e^{\beta_j (U - F_j)}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

³A normalização pode sempre ser feita *a posteriori*.

A melhor estimativa do número de estados é

$$\Omega_{\text{HM}}(U) = \sum_{j=1}^R w_j(U) \Omega_j(U), \quad (3.33)$$

onde o somatório dos pesos $w_j(U)$ de cada configuração é igual a 1. A determinação dos pesos faz-se minimizando o erro da estimativa. A única fonte de erro no cálculo de $\Omega_j(U)$ (ver equação 3.32) é a incerteza no número de medidas na classe $h_j(U)$ do histograma, pelo que vem

$$\delta\Omega_j(U) = \frac{e^{\beta_j(U-F_j)}}{M_j} \delta h_j(U). \quad (3.34)$$

Se, para cada simulação, as medidas forem consideradas realizações independentes da variável aleatória U e o número de classes do histograma for suficientemente grande para que a obtenção de um valor dentro do intervalo de cada classe seja caracterizado como um acontecimento raro, então $h_j(U)$ é uma variável aleatória com uma probabilidade de ocorrência dada pela distribuição de Poisson:

$$\rho[h_j(U)] = \frac{\overline{h_j(U)}^{h_j(U)}}{h_j(U)!} e^{-\overline{h_j(U)}}, \quad (3.35)$$

onde $\overline{h_j(U)}$ é o valor médio de $h_j(U)$ que seria obtido se a simulação fosse repetida um número infinito de vezes, ou seja,

$$\overline{h_j(U)} = M_j \rho(U, \beta_j). \quad (3.36)$$

A variância da distribuição de Poisson toma também o valor $\overline{h_j(U)}$, pelo que o erro associado à estimativa do número de estados é dado por

$$\delta\Omega_j(U) = \frac{e^{\beta_j(U-F_j)}}{M_j} \sqrt{\overline{h_j(U)}}. \quad (3.37)$$

A variância da estimativa combinada do número de estados é

$$\delta^2\Omega_{\text{HM}}(U) = \langle [\Omega_{\text{HM}}(U)]^2 \rangle - \langle \Omega_{\text{HM}}(U) \rangle^2. \quad (3.38)$$

Como as simulações são estatisticamente independentes, vem

$$\begin{aligned} \delta^2\Omega_{\text{HM}}(U) &= \sum_{j=1}^R [w_j(U)]^2 \left\{ \langle [\Omega_j(U)]^2 \rangle - \langle \Omega_j(U) \rangle^2 \right\} \\ &= \sum_{j=1}^R [w_j(U)]^2 \delta^2\Omega_j(U). \end{aligned} \quad (3.39)$$

Usando a equação 3.37, obtém-se

$$\delta^2 \Omega_{\text{HM}}(U) = \sum_{j=1}^R [w_j(U)]^2 \frac{e^{2\beta_j(U-F_j)}}{M_j^2} \overline{h_j(U)}. \quad (3.40)$$

Os pesos $w_j(U)$ são determinados a partir da condição de mínimo desta variância e estão relacionados entre si pela restrição

$$-1 + \sum_{j=1}^R w_j(U) = 0, \quad (3.41)$$

o que permite fazer uso da técnica dos multiplicadores de Lagrange,

$$\frac{\partial}{\partial w_j(U)} \left\{ \sum_{l=1}^R [w_l(U)]^2 \frac{e^{2\beta_l(U-F_l)}}{M_l^2} \overline{h_l(U)} - \lambda \left[-1 + \sum_{l=1}^R w_l(U) \right] \right\} = 0. \quad (3.42)$$

As soluções deste sistema de R equações são dadas por

$$w_j(U) = \frac{\lambda M_j}{2 \overline{h_j(U)} e^{2\beta_j(U-F_j)}}. \quad (3.43)$$

Usando a restrição para eliminar o multiplicador de Lagrange, vem

$$w_j(U) = \left[\sum_{l=1}^R \frac{M_l^2 \overline{h_l(U)} e^{2\beta_l(U-F_l)}}{M_j^2 \overline{h_j(U)} e^{2\beta_j(U-F_j)}} \right]^{-1}. \quad (3.44)$$

O valor de $\overline{h_j(U)}$ é desconhecido, mas está relacionado com o verdadeiro número de estados $\Omega(U)$ por

$$\frac{\overline{h_j(U)}}{M_j} = \frac{e^{-\beta_j U}}{Z_j} \Omega(U) = e^{-\beta_j(U-F_j)} \Omega(U). \quad (3.45)$$

Analogamente,

$$\frac{\overline{h_l(U)}}{M_l} = \frac{e^{-\beta_l U}}{Z_l} \Omega(U) = e^{-\beta_l(U-F_l)} \Omega(U). \quad (3.46)$$

Substituindo as duas últimas expressões na equação 3.44, obtém-se

$$w_j(U) = \left[\sum_{l=1}^R \frac{M_l e^{\beta_j(U-F_j)}}{M_j e^{\beta_l(U-F_l)}} \right]^{-1}. \quad (3.47)$$

Usando as expressões dos pesos $w_j(U)$ na equação 3.33, chega-se finalmente à estimativa

do método dos histogramas múltiplos para o número de estados do sistema,

$$\Omega_{\text{HM}}(U) = \frac{\sum_{j=1}^R h_j(U)}{\sum_{l=1}^R M_l e^{-\beta_l(U-F_l)}}. \quad (3.48)$$

As energias livres não são conhecidas, mas podem ser determinadas a menos de uma constante aditiva. A melhor estimativa da função de partição à temperatura de extrapolação é dada por

$$\begin{aligned} Z_{\text{HM}}(\beta) &= \sum_U \Omega_{\text{HM}}(U) e^{-\beta U} \\ &= \sum_U \sum_{j=1}^R \frac{h_j(U) e^{-\beta U}}{\sum_{l=1}^R M_l e^{-\beta_l(U-F_l)}}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Se a extrapolação for feita para a temperatura de uma dada simulação k , obtém-se uma estimativa para a energia livre de Helmholtz no ponto do espaço termodinâmico onde foi feita essa simulação,

$$\beta_k F_k = -\ln \left[\sum_U \sum_{j=1}^R \frac{h_j(U) e^{-\beta_k U}}{\sum_{l=1}^R M_l e^{-\beta_l(U-F_l)}} \right]. \quad (3.50)$$

Este conjunto de equações pode ser resolvido iterativamente, atribuindo valores iniciais às energias livres F_k , calculando novos valores a partir destes, e repetindo o processo até se alcançar a convergência. Como os valores absolutos das energias livres não são conhecidos, fixa-se um dos valores, geralmente F_1 , e itera-se as restantes $R - 1$ equações.

Já foram discutidas as razões pelas quais, na prática, é mais conveniente usar as medidas individuais em vez de as agrupar em histogramas. Relembrando que $U_j(i)$ se refere à medida i da energia potencial, obtida durante a simulação j , a equação anterior passa a escrever-se como

$$\beta_k F_k = -\ln \left\{ \sum_{j=1}^R \sum_{i=1}^{M_j} \frac{e^{-\beta_k U_j(i)}}{\sum_{l=1}^R M_l e^{-\beta_l[U_j(i)-F_l]}} \right\}. \quad (3.51)$$

A estimativa do método dos histogramas múltiplos para o valor médio de uma observável a uma temperatura T é

$$\langle A(\beta) \rangle_{\text{HM}} = \sum_{U,A} \frac{\Omega_{\text{HM}}(U, A) e^{-\beta U} A}{Z_{\text{HM}}(\beta)}. \quad (3.52)$$

Usando os resultados anteriores, vem

$$\langle A(\beta) \rangle_{\text{HM}} = \frac{\sum_{j=1}^R \sum_{i=1}^{M_j} \frac{A_j(i) e^{-\beta U_{j(i)}}}{\sum_{l=1}^R M_l e^{-\beta_l [U_{j(i)} - F_l]}}}{\sum_{j=1}^R \sum_{i=1}^{M_j} \frac{e^{-\beta U_{j(i)}}}{\sum_{l=1}^R M_l e^{-\beta_l [U_{j(i)} - F_l]}}} . \quad (3.53)$$

A observação da equação 3.53 mostra que $\langle A(\beta) \rangle_{\text{HM}}$ pode ser expresso como uma média ponderada de todas as medidas da observável A feitas em todas as simulações,

$$\langle A(\beta) \rangle_{\text{HM}} = \frac{\sum_{j=1}^R \sum_{i=1}^{M_j} \mathcal{W}_j(i, \beta) A_j(i)}{\sum_{j=1}^R \sum_{i=1}^{M_j} \mathcal{W}_j(i, \beta)} , \quad (3.54)$$

com os pesos dados por

$$\mathcal{W}_j(i, \beta) = \frac{e^{-\beta U_{j(i)}}}{\sum_{l=1}^R M_l e^{-\beta_l [U_{j(i)} - F_l]}} . \quad (3.55)$$

A energia livre de Helmholtz para uma temperatura T , a menos de uma constante desconhecida, é estimada por

$$\beta F_{\text{HM}}(\beta) = -\ln \left[\sum_{j=1}^R \sum_{i=1}^{M_j} \mathcal{W}_j(i, \beta) \right] . \quad (3.56)$$

3.2.3 Extrapolações em densidade e temperatura

Os métodos de histogramas permitem usar dados de simulações de Monte Carlo para obter estimativas de observáveis noutro ponto do espaço de parâmetros termodinâmicos. O parâmetro que varia é tipicamente a temperatura, mas para hamiltonianos do tipo

$$H = \sum_h J^{(h)} M^{(h)} , \quad (3.57)$$

onde $M^{(h)}$ são funções dos graus de liberdade microscópicos do sistema, as técnicas expostas nas duas subsecções anteriores são facilmente generalizáveis a variações dos parâmetros $J^{(h)}$.

O método apresentado originalmente na referência [47] generaliza o método dos histogramas múltiplos para extrapolações simultâneas de temperatura e densidade, especialmente úteis no estudo de coexistência de fases. Uma diferença fundamental em relação às extrapolações em temperatura é que os espaços de configurações das diferentes simulações e do ponto termodinâmico para o qual se quer calcular médias de observáveis são diferentes. Ao aumentar ou diminuir o volume, incrementa-se ou reduz-se o espaço de configurações aces-

síveis ao sistema. Assim, as M_j configurações \mathbf{r}^N geradas por uma simulação j , a um volume V_j , são multiplicadas por um factor de escala $(V/V_j)^{1/3}$ para obter configurações \mathbf{r}'^N e são estas novas configurações (com pesos reponderados) que são usadas para estimar $A(\beta, V)$.

Há dois obstáculos fundamentais a ultrapassar. Em primeiro lugar, a energia potencial $U(\mathbf{r}'^N)$ da nova configuração é diferente da energia original $U(\mathbf{r}^N)$ e é conveniente saber calculá-la sem ter que registar as posições de todas as partículas em todos os estados visitados pelas simulações. O problema coloca-se para todas as formas de energia potencial que não variam trivialmente com uma potência das coordenadas. Ir-se-á provar que o problema pode ser solucionado, pois é sempre possível escrever um conjunto de n_C variáveis dependentes das coordenadas das partículas, $C_n(\mathbf{r}^N)$, com $0 \leq n \leq n_C - 1$, que podem ser vistas como componentes de um vector coluna $\mathbf{C} = (C_0, C_1, \dots, C_{n_C-1})$, e que apresentam duas propriedades: (1) é possível escrever a energia potencial em função destas variáveis, ou seja,

$$U(\mathbf{r}^N) = U[\mathbf{C}(\mathbf{r}^N)], \quad (3.58)$$

e (2) existe uma relação linear conhecida entre os valores das variáveis no sistema expandido de volume V e os seus valores para o sistema de volume V_j :

$$\mathbf{C}(\mathbf{r}'^N) = \mathbf{M} \cdot \mathbf{C}(\mathbf{r}^N), \quad (3.59)$$

onde \mathbf{M} é uma matriz quadrada com coeficientes que dependem apenas de V e V_j .

A escolha das variáveis é arbitrária desde que as duas condições sejam satisfeitas. Nalguns casos, ela é evidente; por exemplo, para o potencial de Lennard-Jones,

$$U(\mathbf{r}^N) = 4\epsilon \sum_{l>k} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{kl}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{kl}} \right)^6 \right], \quad (3.60)$$

onde r_{kl} é a distância entre as partículas k e l e o somatório é feito sobre todos os pares de partículas, pode ser escolhido um vector $\mathbf{C}(\mathbf{r}^N)$ com apenas duas componentes,

$$C_0(\mathbf{r}^N) = \sum_{k \neq l} \left(\frac{\sigma}{r_{kl}} \right)^{12}, \quad (3.61a)$$

$$C_1(\mathbf{r}^N) = \sum_{k \neq l} \left(\frac{\sigma}{r_{kl}} \right)^6, \quad (3.61b)$$

que satisfaz as duas condições mencionadas. A matriz que relaciona os vectores é dada por

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \left(\frac{V}{V_j} \right)^{-4} & 0 \\ 0 & \left(\frac{V}{V_j} \right)^{-2} \end{bmatrix}. \quad (3.62)$$

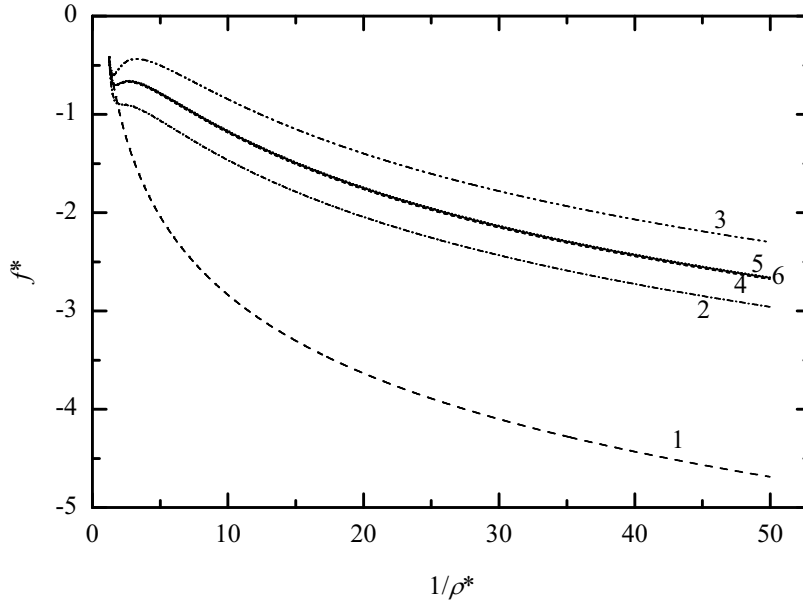


Figura 3.2: Convergência das extrapolações de energia livre com o número de coeficientes usado na expansão baseada na equação 3.64, para o modelo de Lennard-Jones. As curvas obtidas com 4, 5 e 6 coeficientes são quase coincidentes.

Para um potencial arbitrário, pode não ser possível encontrar variáveis $C_n(\mathbf{r}^N)$ com um dado escalonamento com o volume como as do caso do potencial de Lennard-Jones. Contudo, existe sempre um método baseado em expansões do volume, que é descrito em seguida. Define-se o coeficiente $C_n(\mathbf{r}^N)$ a partir das derivadas em ordem ao volume de $U[(V/V_j)^{1/3}\mathbf{r}^N]$:

$$C_n(\mathbf{r}^N) = \left\{ \frac{\partial^n}{\partial V^n} U \left[\left(\frac{V}{V_j} \right)^{\frac{1}{3}} \mathbf{r}^N \right] \right\}_{V_j}. \quad (3.63)$$

As duas propriedades são satisfeitas, uma vez que a energia de uma dada configuração é $U(\mathbf{r}^N) = C_0(\mathbf{r}^N)$ e a expansão em série

$$C_n(\mathbf{r}^N) = \sum_{l=n}^{\infty} \frac{C_l(\mathbf{r}^N)}{(l-n)!} (V - V_j)^{l-n}, \quad (3.64)$$

fornece a relação linear 3.59. Contudo, o vector $\mathbf{C}(\mathbf{r}^N)$ tem um número infinito de elementos. Em trabalho numérico prático, a expansão tem de ser parada a uma ordem suficientemente alta. A aproximação introduzida pode ser controlada aumentando a ordem da aproximação ou combinando simulações a densidades mais próximas [47].

Na figura 3.2 (ver referência [47]), mostra-se como as extrapolações de energia livre, para o potencial de Lennard-Jones, convergem à medida que se aumenta o número de coeficientes usados na expansão da equação 3.64. As curvas obtidas com 4, 5 e 6 coeficientes são quase

coincidentes e concordam com os resultados obtidos a partir do uso das constantes definidas nas equações 3.61.

O segundo problema a resolver é a determinação do número de estados do sistema para a densidade de extrapolação a partir das estimativas Ω_j . Representa-se como $\Omega[\mathbf{c}(V), V]$ a densidade de estados com valores da variável \mathbf{C} numa dada vizinhança de $\mathbf{c}(V)$ para um sistema com volume V . Esta quantidade pode ser obtida a partir da integração

$$\Omega[\mathbf{c}(V), V] = \int_{V^N} \delta[\mathbf{C}(\mathbf{r}'^N) - \mathbf{c}(V)] d\mathbf{r}'^N. \quad (3.65)$$

Em seguida, determina-se a relação entre as densidades de estados a dois volumes diferentes, $\Omega[\mathbf{c}(V), V]$ e $\Omega[\mathbf{c}(V_j), V_j]$. Mudando as variáveis de integração $\mathbf{r}'_i = (V/V_j)^{1/3} \mathbf{r}_i$, levando em conta as equações 3.59, e definindo $\mathbf{c}(V_j)$ a partir da relação

$$\mathbf{c}(V) = \mathbf{M}(V, V_j) \mathbf{c}(V_j), \quad (3.66)$$

obté-m-se

$$\Omega[\mathbf{c}(V), V] = \left(\frac{V}{V_j}\right)^N \int_{V_j^N} \delta\{\mathbf{M}(V, V_j) [\mathbf{C}(\mathbf{r}^N) - \mathbf{c}(V_j)]\} d\mathbf{r}^N. \quad (3.67)$$

Usando a propriedade da função δ de Dirac,

$$\delta\{\mathbf{M}(V, V_j) [\mathbf{C}(\mathbf{r}^N) - \mathbf{c}(V)]\} = \frac{\delta[\mathbf{C}(\mathbf{r}^N) - \mathbf{c}(V)]}{|\mathbf{M}(V, V_j)|}, \quad (3.68)$$

onde $|\mathbf{M}(V, V_j)|$ é o determinante da matriz $\mathbf{M}(V, V_j)$, e a equação

$$d\mathbf{c}(V) = |\mathbf{M}(V, V_j)| d\mathbf{c}(V_j), \quad (3.69)$$

que resulta directamente de 3.66, vem

$$\Omega[\mathbf{c}(V), V] d\mathbf{c}(V) = \left(\frac{V}{V_j}\right)^N \Omega[\mathbf{c}(V_j), V_j] d\mathbf{c}(V_j). \quad (3.70)$$

Considerando que, das M_j medidas da simulação j , um número $h_j[\mathbf{c}(V_j)]$ é atribuído à classe centrada em $\mathbf{c}(V_j)$ e com amplitude $\Delta\mathbf{c}(V_j)$, a estimativa da densidade de estados dada pela simulação é

$$\Omega_j[\mathbf{c}(V_j), V_j] \Delta\mathbf{c}(V_j) = \exp\left(\beta_j \{U[\mathbf{c}(V_j)] - F_j\}\right) \frac{h_j[\mathbf{c}(V_j)]}{M_j}, \quad (3.71)$$

onde F_j é a energia livre de Helmholtz à temperatura inversa β_j e volume V_j . O seu valor não é para já conhecido, mas irá ser determinado autoconsistentemente.

Usando esta equação em conjunto com a equação 3.70, obtém-se uma estimativa, a partir dos dados da simulação j , para a densidade de estados correspondente ao volume V :

$$\Omega_j[\mathbf{c}(V), V] \Delta \mathbf{c}(V) = \left(\frac{V}{V_j} \right)^N \exp(\beta_j \{U[\mathbf{c}(V_j)] - F_j\}) \frac{h_j[\mathbf{c}(V_j)]}{M_j}. \quad (3.72)$$

As estimativas dadas por cada uma das R simulações vão ser combinadas, pelo método dos histogramas múltiplos, para obter a melhor estimativa para a densidade de estados,

$$\Omega_{\text{HM}}[\mathbf{c}(V), V] \Delta \mathbf{c}(V) = \sum_{j=1}^R \{w_j[\mathbf{c}(V), V] \Omega_j[\mathbf{c}(V), V]\}. \quad (3.73)$$

Os pesos são normalizados,

$$\sum_{j=1}^R w_j[\mathbf{c}(V), V] = 1, \quad (3.74)$$

e usando o mesmo processo que foi usado na subsecção anterior, é possível mostrar que a minimização da variância da estimativa combinada da densidade de estados,

$$\delta^2 \Omega_{\text{HM}}[\mathbf{c}(V), V] = \langle \{\Omega_{\text{HM}}[\mathbf{c}(V), V]\}^2 \rangle - \langle \Omega_{\text{HM}}[\mathbf{c}(V), V] \rangle^2, \quad (3.75)$$

é satisfeita pelas seguintes expressões para os pesos:

$$w_j[\mathbf{c}_j(V_j), V]^{-1} = \exp(\beta_j \{U[\mathbf{c}(V_j)] - F_j\}) \sum_{l=1}^R \left(\frac{M_l}{M_j} \right) \left(\frac{V_l}{V_j} \right)^N \exp(-\beta_l \{U[\mathbf{c}(V_l)] - F_l\}). \quad (3.76)$$

A melhor estimativa da função de partição para uma temperatura inversa β e um volume V é então

$$\begin{aligned} Z_{\text{HM}}(\beta, V) &= \sum_{\mathbf{c}(V)} \Omega_{\text{HM}}[\mathbf{c}(V), V] \exp\{-\beta U[\mathbf{c}(V), V]\} \\ &= \sum_{\mathbf{c}(V)} \sum_{j=1}^R \frac{h_j[\mathbf{c}(V_j)] \exp\{-\beta U[\mathbf{c}(V)]\}}{\sum_{l=1}^R M_l \left(\frac{V_l}{V} \right)^N \exp(-\beta_l \{U[\mathbf{c}(V_l)] - F_l\})}. \end{aligned} \quad (3.77)$$

Extrapolando para a temperatura e densidade de uma simulação k , obtém-se a energia livre de Helmholtz para o ponto (β_k, V_k) ,

$$\beta_k F_k = -\ln \left\{ \sum_{\mathbf{c}(V_k)} \sum_{j=1}^R \frac{h_j[\mathbf{c}(V_j)] \exp\{-\beta_k U[\mathbf{c}(V_k)]\}}{\sum_{l=1}^R M_l \left(\frac{V_l}{V_k} \right)^N \exp(-\beta_l \{U[\mathbf{c}(V_l)] - F_l\})} \right\}. \quad (3.78)$$

Estas equações podem ser resolvidas iterativamente para determinar $R - 1$ valores da energia livre das simulações, em relação a F_1 .

A melhor estimativa da média canónica de qualquer função $\langle A(\beta, V) \rangle_{\text{HM}}$ vem dada por

$$\langle A(\beta, V) \rangle_{\text{HM}} = \frac{1}{Z_{\text{HM}}(\beta, V)} \sum_{\mathbf{c}(V)} \sum_{j=1}^R \frac{A[\mathbf{c}(V)] h_j[\mathbf{c}(V_j)] \exp\{-\beta U[\mathbf{c}(V)]\}}{\sum_{l=1}^R M_l \left(\frac{V_l}{V}\right)^N \exp(-\beta_l \{U[\mathbf{c}(V_l)] - F_l\})}. \quad (3.79)$$

Tendo em conta a expansão 3.63, constata-se que a pressão $P(\beta, V)$ é obtida directamente a partir de C_1 :

$$P(\beta, V) = \frac{N}{\beta V} - \langle C_1 \rangle. \quad (3.80)$$

É claro que na prática não há necessidade nem vantagens em calcular histogramas. Considerando as definições:

$C_j(i, V_j)$ é a medida i da simulação de índice j , feita a uma densidade j ,

$C_j(i, V_l)$ é o valor que resulta duma expansão⁴ para o volume V_l a que foi realizada outra simulação l , da medida i da simulação j ,

$C_j(i, V)$ é o valor que resulta duma expansão para um volume genérico V da medida i da simulação j ,

e definindo o peso da medida i , obtida na configuração j , como

$$\mathcal{W}_j(i, \beta, V) = \frac{\exp\{-\beta U[C_j(i, V)]\}}{\sum_{l=1}^R M_l \left(\frac{V_l}{V}\right)^N \exp(-\beta_l \{U[C_j(i, V_l)] - F_l\})}, \quad (3.81)$$

a função de partição é estimada a partir das medidas individuais das simulações através de

$$Z_{\text{HM}}(\beta, V) = \sum_{j=1}^R \sum_{i=1}^{M_j} \mathcal{W}_j(i, \beta, V), \quad (3.82)$$

pelo que as energias livres são determinadas resolvendo iterativamente o sistema de equações

$$\beta_k F_k = -\ln \sum_{j=1}^R \sum_{i=1}^{M_j} \mathcal{W}_j(i, \beta_k, V_k). \quad (3.83)$$

A melhor estimativa da média canónica da observável A à temperatura inversa β e volume

⁴Usa-se o termo no sentido lato, pode tratar-se de uma contracção.

V é dada por

$$\langle A(\beta, V) \rangle_{\text{HM}} = \frac{\sum_{j=1}^R \sum_{i=1}^{M_j} A[C_j(i, V)] \mathcal{W}_j(i, \beta, V)}{Z_{\text{HM}}(\beta, V)}. \quad (3.84)$$

3.3 Determinação dos diagramas de fase

3.3.1 Introdução

O método usado neste trabalho usa a construção da dupla tangente para determinar as propriedades de coexistência de um sistema. A aplicação deste método exige, para cada temperatura a estudar, que sejam traçadas, nas redondezas dos dois volumes de coexistência, as curvas das energias livres de Helmholtz em função do volume. Para alcançar esse objectivo, são feitas séries de simulações no ensemble canónico a uma mesma temperatura, mas a diferentes densidades. A energia livre de cada simulação da série é calculada em relação a um dado ponto de referência a partir do método exposto na subsecção 3.2.3, usando o sistema de equações 3.83.

Uma demonstração de como seria efectuado o procedimento para a coexistência líquido-vapor de um sistema a uma temperatura T_1 está esquematizada na figura 3.3. Realiza-se uma série de simulações a uma temperatura T_a superior a T_1 , mas abaixo da temperatura crítica do sistema. O método dos histogramas múltiplos generalizado a extrapolações em densidade e temperatura é aplicado para calcular cada ponto da curva da energia livre à temperatura T_1 .

Para traçar a dupla tangente, a parte representada a tracejado não precisa ser calculada, apenas os troços da curva (a cheio na figura) junto aos volumes de coexistência. Em contrapartida, as simulações intermédias entre as zonas de baixa e de alta densidade são necessárias, porque a correcta determinação da coexistência só pode ser feita se for conhecida a diferença de energia livre entre as duas zonas significativas da curva, ou seja, o seu posicionamento relativo vertical no gráfico. Como as energias livres das duas zonas são calculadas, separadamente, a partir das simulações a baixa e a alta densidade, é preciso unir estes grupos de simulações para que haja um único valor de referência.

A diferença entre a temperatura da série de simulações e a temperatura T_1 não pode ser demasiado grande, para garantir que o erro com que são estimadas as grandezas extrapoladas seja aceitável. Para estender a zona em estudo a outras temperaturas, é necessário fazer novas séries de simulações, a temperaturas mais apropriadas. Comparar as extrapolações obtidas, para uma dada temperatura, a partir de simulações a temperaturas diferentes, é uma boa maneira de aferir a sua qualidade.

Antes de prosseguir, convém discutir um importante aspecto relacionado com as simulações canónicas da fase homogénea. Grande parte das simulações representadas na figura 3.3

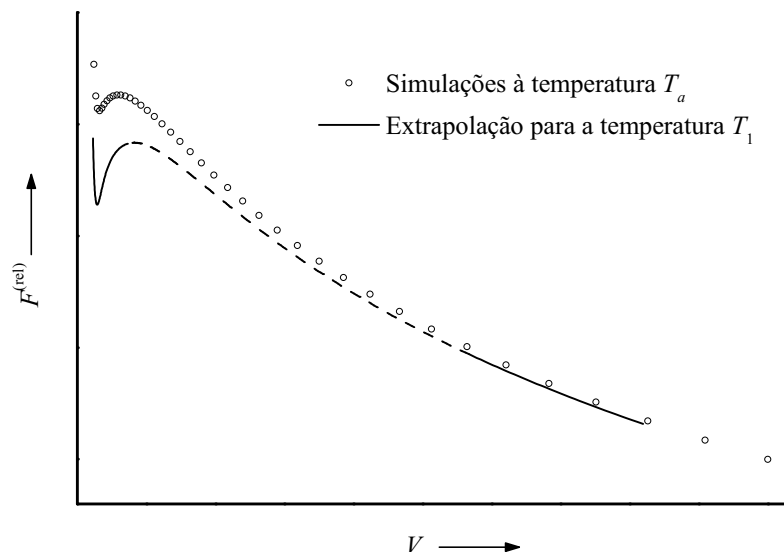


Figura 3.3: Energia livre de Helmholtz, a menos de uma constante, calculada a uma temperatura T_1 , a partir de simulações realizadas no ensemble canónico à temperatura T_a .

não obedece ao critério de estabilidade identificado previamente, pelo que, durante a simulação, se pode pôr a questão do aparecimento de zonas bem marcadas no espaço com densidades médias diferentes. Quando a diminuição de energia livre que resultaria dessa separação é pequena e o número de partículas é reduzido, o acréscimo de energia livre causado pela existência de uma superfície de separação, que seria desprezável no limite termodinâmico, é suficiente para evitar que tal suceda, e as simulações são de facto simulações de um sistema homogéneo.

Quando se pretende calcular as propriedades de coexistência para temperaturas muito inferiores à temperatura do ponto crítico, o sistema torna-se termodinamicamente mais instável, como se vê, na figura 3.3, pela diferença entre a forma da curva extrapolada e a forma da curva sugerida pelas símbolos que representam as simulações. Nesse caso, a energia livre da superfície pode ser insuficiente para evitar a separação espontânea, mesmo para sistemas com pouca partículas. Isto coloca um problema grave, pois o desconhecimento acerca das propriedades da superfície torna impossível a determinação da correcta diferença de energia livre entre as extremidades da série de simulações.

Uma das maneiras de contornar essa situação está representada na figura 3.4. Imagine-se que, para o mesmo sistema que se considerou até agora, se quer calcular as densidades ρ_l e ρ_v a uma temperatura T_2 muito menor que T_1 . As simulações à temperatura T_a não permitem fazer uma boa extrapolação e, quando se tenta realizar uma nova série de simulações a uma temperatura inferior T_b , ocorre uma separação espontânea de fases para os volumes intermédios. A solução consiste em fazer simulações à temperatura T_b apenas nas proximidades dos volumes a determinar e, para além delas, uma série completa de simulações a uma temperatura T_c mais elevada, que no caso esquematizado na figura é superior à temperatura crítica, o

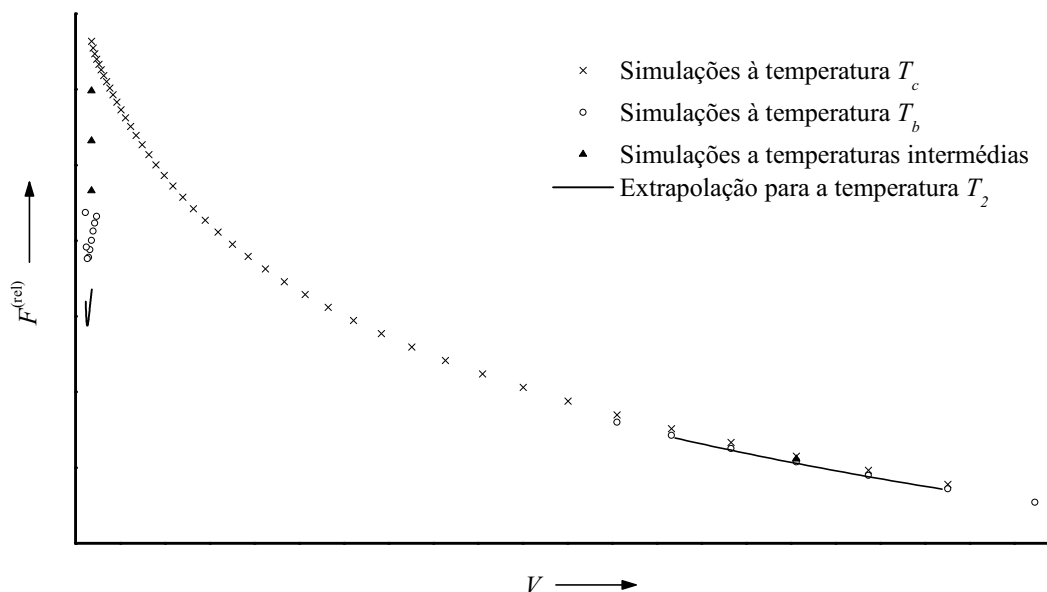


Figura 3.4: Energia livre de Helmholtz, a menos de uma constante, calculada a uma temperatura T_2 , a partir de simulações realizadas no ensemble canónico à temperatura T_b . São também representadas as energias livres de simulações auxiliares, de acordo com o descrito no texto.

que garante que o mesmo problema não se coloca. As duas extremidades desta série podem ser “ligadas” às simulações à temperatura T_b através de algumas simulações a um mesmo volume e a temperaturas intermédias, representadas na figura como triângulos.

Uma solução alternativa à realização da série c de simulações seria determinar o valor absoluto da energia livre de Helmholtz do sistema em dois pontos termodinâmicos de temperatura T_b , um com uma densidade próxima de ρ_l e outro com uma densidade próxima de ρ_v . Como a energia livre das extrapolações iria ser calculada em termos absolutos, as diferenças estariam sempre correctas. Outra vantagem deste último procedimento seria um conhecimento mais completo das propriedades do sistema; a entropia e o potencial químico de coexistência, por exemplo, poderiam ser calculados. A discussão acerca de como se procedeu neste trabalho para calcular valores absolutos de F será feita posteriormente.

Nos casos em que se pretende estudar a coexistência de uma fase fluida com uma fase sólida cristalina, a diferença de simetria entre as duas impede que se possa criar um caminho de simulações homogéneas do mesmo sistema que se inicie com uma das fases e termine na outra. A mesma razão exclui a existência de um ponto crítico que possa ser contornado. A determinação de valores absolutos da energia livre de Helmholtz torna-se obrigatória para se poder usar a construção da dupla tangente⁵.

⁵Há métodos alternativos, como o *phase switch* [27], para calcular directamente a diferença de energia livre entre os dois estados.

3.3.2 Cálculo das energias livres relativas

As simulações realizadas no ensemble canónico seguiram o procedimento definido no algoritmo de Metropolis, com a única diferença (apenas no caso do estudo do C_{60}) de que para além do regular registo das grandezas habituais, foram gravados ficheiros com os valores das constantes $C_j(i, V_j)$ necessárias para as posteriores extrapolações em densidade.

As partículas foram colocadas em caixas cúbicas, de lado $L = V^{-1/3}$, e o método das condições fronteira periódicas foi usado para evitar os efeitos de superfície. Assumiu-se que réplicas da cada partícula i com posição \mathbf{r}_i^0 na caixa estavam colocadas em todo o espaço, nas posições

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0 + L(n_x\hat{i} + n_y\hat{j} + n_z\hat{z}), \quad (3.85)$$

onde n_x , n_y e n_z são números inteiros positivos e negativos. Para potenciais de interacção que decaem rapidamente com a distância entre partículas, pode-se ignorar as interacções entre uma partícula e todas as imagens de uma outra partícula que não sejam aquela que está mais próxima. Chama-se a este procedimento convenção de imagem mínima [33].

Adicionalmente, é usual definir-se um raio de corte r_c tal que se ignoram todas as energias de interacção entre partículas cuja distância é superior a r_c . No caso de expressões da energia potencial que são um somatório de interacções entre pares,

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{k>j} \mathcal{U}(r_{jk}), \quad (3.86)$$

para evitar que exista a possibilidade de uma partícula interagir simultaneamente com duas imagens de uma mesma partícula, o valor do raio de corte deve ser inferior a metade do lado da caixa. No algoritmo de Metropolis, a partícula j é escolhida aleatoriamente dentro da caixa, e a sua interacção com qualquer outra partícula k será feita com a réplica (conta-se a partícula k dentro da caixa como sendo uma delas) que estiver mais próxima, sabendo-se que numa esfera de raio r_c em torno de \mathbf{r}_j se encontrará, no máximo, uma. Se o deslocamento proposto da partícula j for aceite e a levar para fora da caixa através de uma das paredes imaginárias, uma das réplicas entrará simultaneamente pela parede oposta, mantendo o número de partículas no volume V igual a N .

Para sistemas de volume pequeno, o truncamento do potencial intermolecular \mathcal{U} causa frequentemente erros sistemáticos significativos no cálculo de $U(\mathbf{r}^N)$, pelo que devem ser adicionadas correcções de longo alcance que sejam uma estimativa aproximada da energia que resulta da interacção das partículas com todas as outras que se encontram a uma distância superior ao raio de corte. O método habitualmente usado para os potenciais do tipo $\mathcal{U}(r_{jk})$ é assumir uma distribuição uniforme para a posição dessas partículas. A expressão

das correcções de longo alcance, por partícula, vem

$$\mathcal{U}^{(la)} = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \int_{rc}^{\infty} 4\pi r^2 \mathcal{U}(r) dr, \quad (3.87)$$

onde o factor $1/2$ corrige a dupla contagem da interacção entre um par de partículas que ocorre quando se considera cada uma delas como estando na origem. A simulação de fases cristalinas e o uso de potenciais que não são expressos como a soma de termos de duas partículas alteram as condições em que foi feita esta discussão acerca dos limites do raio de corte e do tratamento das correcções de longo alcance. Voltar-se-á ao tema nos capítulos de análise de resultados.

As simulações de sistemas na fase sólida cristalina foram iniciadas com todas as partículas colocadas nos pontos da rede subjacente. O mesmo tipo de configuração inicial foi usado para a fase fluida a densidades pequenas, porém, para simulações da fase fluida densa, optou-se por usar configurações iniciais aleatórias (com a restrição de não haver partículas demasiado próximas) ou configurações finais de simulações a densidades próximas, com as coordenadas das partículas multiplicadas por um factor de escalonamento apropriado. Com isto, tentou-se evitar que fosse necessário um número excessivo de passos de Monte Carlo para atingir a distribuição estacionária, ou que, no pior dos casos, o sistema se mantivesse num estado meta-estável, em vez de passar à fase desordenada.

Afirmou-se na secção anterior que as energias livres de cada série de simulações são obtidas resolvendo iterativamente o sistema de equações

$$\beta_k F_k = -\ln \sum_{j=1}^R \sum_{i=1}^{M_j} \mathcal{W}_j(i, \beta_k, V_k), \quad (3.83)$$

onde os pesos $\mathcal{W}_j(i, \beta_k, V_k)$ são dados pela equação 3.81. Quando a série de simulações se estende por um intervalo grande de volumes, como é o caso das séries a e c das duas figuras anteriores, os dados de uma simulação na zona do líquido não têm seguramente informação estatística que possa ser útil para a determinação da diferença de energias livres entre dois pontos de muito baixa densidade. Não faz sentido, portanto, agrupar todas as $R - 1$ equações 3.83, como um único sistema de equações. Por outro lado, a convergência dos valores, que no caso geral tem de ser feita a partir de valores iniciais arbitrários, mesmo que fosse realizável, iria exigir um tempo de cálculo inaceitável.

Com o algoritmo de facto utilizado, começa-se por resolver iterativamente, até à convergência, cada uma das $R - 1$ equações do tipo

$$\beta_s F_k = -\ln \sum_{j=k-1}^k \sum_{i=1}^{M_j} \mathcal{W}_j(i, \beta_s, V_k), \quad (3.88)$$

onde β_s é a temperatura inversa a que foram feitas todas as simulações da série, ou seja, fixa-se o valor de F_1 , normalmente em zero, e usa-se os dados das simulações 1 e 2 para determinar autoconsistentemente F_2 , obtendo-se assim valores autoconsistentes de F_1 e F_2 . Depois, com o novo valor de F_2 , estima-se F_3 a partir dos dados das simulações 2 e 3, e repete-se o processo até calcular F_R . Assim, obtém-se um conjunto de estimativas $F_k^{(2)}$, com o índice 2 a indicar que foram usados 2 simulações para estimar $F_k^{(2)}$.

Em seguida, obtém-se uma nova estimativa de F_3 , calculando, uma única vez,

$$\beta_s F_3 = -\ln \sum_{j=1}^4 \sum_{i=1}^{M_j} \mathcal{W}_j(i, \beta_s, V_k). \quad (3.89)$$

A energia livre da simulação 3 é calculada a partir de dados de 4 simulações. Se este cálculo leva a um valor de F_3 superior em ΔF à estimativa inicial, então, para $3 \leq k \leq R$, atribui-se novos valores a F_k :

$$F_k \longrightarrow F_k + \Delta F. \quad (3.90)$$

O processo é repetido sucessivamente para $k = 4, 5, \dots, R - 1$, usando os dados das simulações $k - 2, k - 1, k$ e $k + 1$ para estimar um novo valor de F_k , através de

$$\beta_s F_k = -\ln \sum_{j=k-2}^{k+1} \sum_{i=1}^{M_j} \mathcal{W}_j(i, \beta_s, V_k), \quad (3.91)$$

e adicionando o acréscimo obtido a todos os valores de F_l com $k \leq l \leq R$. No fim deste passo, calcula-se o somatório dos quadrados das diferenças entre os valores inicial e final de cada F_k . Todo o processo é repetido um número de vezes suficiente para que o somatório se aproxime o suficiente de zero, e se considere que houve convergência, após o que se chega a um conjunto de estimativas $F_k^{(4)}$. Assim, $F_k^{(4)}$ é um conjunto autoconsistente de energias livres que foram calculadas para cada k usando as quatro simulações $k - 2, k - 1, k$ e $k + 1$.

As estimativas $F_k^{(4)}$ são depois usadas como valores iniciais para um processo semelhante em que os dados das 6 simulações $k - 3$ a $k + 2$ são usados para calcular F_k . Atingida a convergência, calcula-se o somatório⁶

$$\sum_{k=1}^R \left(F_k^{(6)} - F_k^{(4)} \right)^2. \quad (3.92)$$

Se o valor da soma for superior a um valor estabelecido como critério, repete-se o processo para obter os valores $F_k^{(8)}$, e assim sucessivamente. Nos cálculos efectuados neste trabalho, a diferença entre as estimativas das energias livres obtidas com dados de seis ou oito simula-

⁶Os termos com k igual a 1, 2, 3, $R - 1$ e R são nulos.

ções foi sempre suficientemente pequena para nunca justificar o uso de dez simulações.

Conhecidas as energias livres de Helmholtz das simulações, a energia livre para um outro ponto a uma temperatura inversa β e a um volume V é calculada a partir da função de partição dada pela equação 3.82. Naturalmente, não há interesse em usar os dados de todas as R simulações da série, apenas um subconjunto de índices j_1 a j_2 , com volumes próximos de V , através de

$$\begin{aligned}\beta F_{\text{HM}}(\beta, V) &= -\ln Z_{\text{HM}}(\beta, V) \\ &= -\ln \left[\sum_{j=j_1}^{j_2} \sum_{i=1}^{M_j} \mathcal{W}_j(i, \beta, V) \right].\end{aligned}\quad (3.93)$$

A estimativa para o valor médio de uma observável A calcula-se a partir de

$$\langle A(\beta, V) \rangle_{\text{HM}} = \frac{\sum_{j=j_1}^{j_2} \sum_{i=1}^{M_j} A[C_j(i, V)] \mathcal{W}_j(i, \beta, V)}{Z_{\text{HM}}(\beta, V)}.\quad (3.94)$$

Verifica-se, para diferenças grandes entre T e a temperatura T_s da série de simulações (ainda que dentro de um intervalo de extrapolação aceitável), que nem sempre as duas simulações com volumes mais próximos são as que contribuem com mais informação estatística para o ponto termodinâmico em estudo, o que poderia sugerir um intervalo $[V_{j_1}, V_{j_2}]$ descentrado em relação a V . Na prática, o custo de tempo de computação associado ao uso de mais simulações é reduzido, pelo que o valor $j_2 - j_1$ pode ser aumentado até que não se observem alterações significativas no gráfico em função de V da função extrapolada $F_{\text{HM}}(\beta, V)$.

3.3.3 Energia livre absoluta de pontos de referência

Quando se quer estudar a coexistência de fase sólida com a fase fluida, é preciso gerar duas séries de simulações. Conhecendo o valor da energia livre de Helmholtz absoluta para a temperatura e densidade correspondentes a uma das simulações de cada série, o método dos histogramas múltiplos generalizado permite, usando o processo descrito na subsecção anterior, determinar as energias livres das simulações e, a partir delas, extrapolar os valores de $F(\beta, V)$ tanto para a fase sólida como para a fase fluida.

Nas páginas seguintes, apresenta-se os métodos que foram usados neste trabalho para calcular as energias livres absolutas de fases sólidas ou fluidas. Os métodos utilizados para o fluido dão valores mais correctos a densidades baixas, pelo que, por vezes, teve que se prolongar as séries com simulações não necessárias para extrapolações a outras densidades, e que serviram apenas para “ligar”, no cálculo das energias livres relativas, as outras simulações àquela que foi realizada no ponto de referência.

Expansão virial

A expansão virial é uma equação de estado mecânica que acrescenta correcções à expressão da pressão do gás ideal, com o objectivo de reproduzir os desvios que vão sendo observados à medida que a densidade aumenta e a aproximação de que as partículas não interagem deixa de ser válida:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} \left[1 + B_2(T) \frac{N}{V} + B_3(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right]. \quad (3.95)$$

A expansão virial pode ser usada para calcular a energia livre de Helmholtz absoluta. Como

$$P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T}, \quad (3.96)$$

vem

$$F = F_{\text{id}} + Nk_B T \left[B_2(T) \frac{N}{V} + \frac{B_3(T)}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right]. \quad (3.97)$$

A expansão 3.95 pode ser alternativamente escrita como

$$\frac{PV}{\langle N \rangle k_B T} = \sum_{k=1}^{\infty} B_k(T) \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \right)^{k-1}, \quad (3.98)$$

onde $B_1(T) = 1$ e foi usado o valor médio do número de partículas porque a discussão que se segue é feita nas condições do ensemble macrocanónico. Os coeficientes $B_k(T)$ denominam-se coeficientes de virial; $B_2(T)$ é o segundo coeficiente de virial, $B_3(T)$ é o terceiro coeficiente de virial, etc.

A expansão virial tem uma origem empírica, mas os coeficientes podem ser determinados a partir da expressão do potencial intermolecular. Para isso, começa-se por escrever a função de partição macrocanónica,

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda_T^{-3N}}{N!} e^{\beta N \mu} Z_{\text{conf}}. \quad (3.99)$$

Considere-se o caso mais simples, em que o potencial é do tipo aditivo, apenas com interacções de dois corpos, de acordo com o que foi expresso na equação 3.86. Define-se as funções- f de Mayer como

$$f_{ij} = e^{-\beta U(r_{ij})} - 1. \quad (3.100)$$

A função de partição macrocanónica escreve-se a partir das funções- f como

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda_T^{-3N}}{N!} e^{\beta N \mu} \int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \prod_{j>i} (1 + f_{ij}), \quad (3.101)$$

onde o produto é feito sobre todos os pares de partículas. Pode-se mostrar que a função de partição grande pode ser escrita como uma expansão em cumulantes,

$$Z_G = \exp \left[\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda_T^{-3k}}{k!} e^{\beta k \mu} \int \dots \int U_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_k \right], \quad (3.102)$$

onde as funções $U_k(d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_k)$ se chamam funções de agregado. Expandindo as duas equações anteriores e igualando os coeficientes dos termos das potências de $\lambda_T^{-3} \exp(\beta k \mu)$, é possível obter as funções de agregado em termos das funções- f . Os primeiros resultados são:

$$U_1(\mathbf{r}_1) = 1, \quad (3.103)$$

$$U_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = f_{12}, \quad (3.104)$$

$$U_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23}. \quad (3.105)$$

As expressões para valores superiores de k aumentam muito rapidamente de complexidade.

Definindo os integrais de agregado $b_k(T)$,

$$b_k(T) = \int \dots \int U_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_k, \quad (3.106)$$

o grande potencial termodinâmico Ω_G , que se obtém da função de partição macrocanónica através de

$$\Omega_G = -k_B T \ln Z_G, \quad (3.107)$$

é dado por

$$\Omega_G = -k_B T \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda_T^{-3k}}{k!} e^{\beta k \mu} b_k(T). \quad (3.108)$$

A pressão calcula-se directamente a partir do grande potencial,

$$P = -\frac{\Omega_G}{V} \quad (3.109)$$

$$= \frac{k_B T}{V} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda_T^{-3k}}{k!} e^{\beta k \mu} b_k(T), \quad (3.110)$$

e o número de partículas obtém-se da sua derivada parcial em ordem ao potencial químico,

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega_G}{\partial \mu} \right)_{V,T} \quad (3.111)$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda_T^{-3k}}{(k-1)!} e^{\beta k \mu} b_k(T). \quad (3.112)$$

Estes dois últimos resultados podem ser combinados com a equação 3.98 para obter os coefi-

cientes de virial em função dos integrais de agregado. Para o segundo e o terceiro coeficiente, vem

$$B_2(T) = -\frac{1}{2V}b_2(T), \quad (3.113)$$

$$B_3(T) = -\frac{1}{3V}b_3(T) + \frac{1}{V^2} [b_2(T)]^2. \quad (3.114)$$

O segundo coeficiente de virial calcula-se, geralmente por processos numéricos, a partir de um integral simples, mudando para as coordenadas relativas de uma partícula em relação a outra, e integrando sobre o centro de massa,

$$\begin{aligned} B_2(T) &= -\frac{1}{2V} \int \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= -\frac{1}{2} \int (e^{-\beta U(r_{ij})} - 1) d\mathbf{r}_{12}. \end{aligned} \quad (3.115)$$

Por outras palavras, fixa-se a posição de uma partícula e integra-se sobre todas as possíveis posições da segunda partícula. Para coeficientes de maior ordem, torna-se necessário integrar sobre as posições de várias partículas, o que se torna progressivamente muito mais complexo.

Método de Widom

O método de inserção de partícula de teste baseia-se num resultado apresentado em 1963 por Widom [28], segundo o qual certas funções termodinâmicas e a função de distribuição radial de um fluido podem ser expressas em termos da distribuição da energia potencial. A utilização mais generalizada deste princípio tem sido o cálculo do potencial químico de fluidos através de simulações numéricas.

A função de partição configuracional de um fluido de N partículas, num volume V , a uma temperatura T , é

$$Z_{\text{conf}} = \int_V \dots \int_V \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.20)$$

É possível escrever o integral separando a energia em duas partes: a soma de todos os termos de interacção que não dependem da partícula de índice N , $U(\mathbf{r}^{N-1})$, e a soma de todos os termos que dela dependem, ψ , que é uma função de todas as coordenadas das partículas. Vem, então,

$$Z_{\text{conf}}(N) = \int_V \dots \int_V \exp[-\beta U(\mathbf{r}^{N-1}) - \beta \psi] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (3.116)$$

O argumento de Widom é que o integral anterior pode ser escrito como

$$Z_{\text{conf}}(N) = V \langle e^{-\beta \psi} \rangle Z_{\text{conf}}(N-1), \quad (3.117)$$

onde $\langle e^{-\beta\psi} \rangle$ é uma média canónica que se obtém da seguinte forma: fixa-se num dado instante as posições das $N - 1$ partículas de um fluido em equilíbrio termodinâmico e deixa-se que uma outra partícula vagueie pelo volume, medindo, em cada ponto, $e^{-\beta\psi}$. A média é calculada atribuindo igual peso a iguais elementos de volume.

A razão para o nome de teoria da distribuição do potencial é que, sabendo-se a distribuição de probabilidade associada a um valor entre ψ e $\psi + d\psi$ do aumento de energia devido à partícula de teste, se pode calcular a média canónica de qualquer função de ψ [48].

O potencial químico de excesso em relação ao gás ideal calcula-se a partir da derivada parcial em ordem ao número de partículas da função de partição de excesso,

$$\mu_{\text{exc}} = \left(\frac{\partial F_{\text{exc}}}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (3.118)$$

$$= -k_B T \left(\frac{\partial}{\partial N} \ln Z_{\text{conf}} - \ln V \right), \quad (3.119)$$

onde se usou a equação 2.28. Para um número de partículas suficientemente grande, pode-se aproximar a equação anterior por

$$\mu_{\text{exc}} = -k_B T \ln \left[\frac{Z_{\text{conf}}(N)}{V Z_{\text{conf}}(N-1)} \right]. \quad (3.120)$$

Combinando as equações 3.117 e 3.120, obtém-se

$$\mu_{\text{exc}} = -k_B T \ln \langle e^{-\beta\psi} \rangle. \quad (3.121)$$

A forma de calcular o potencial químico de excesso a partir de uma simulação de Monte Carlo a uma temperatura T é muito simples. Em intervalos regulares durante a simulação, gera-se três números aleatórios com distribuição uniforme para escolher um ponto no cubo, e calcula-se o valor de $e^{-\beta\psi}$ que resultaria da introdução de uma partícula extra nesse ponto, sem de facto a introduzir. O processo é normalmente repetido um número de vezes da ordem de N , antes de regressar ao algoritmo de Metropolis. O somatório dos valores de $e^{-\beta\psi}$ vai sendo registado. No fim da simulação, o potencial químico de excesso é calculado a partir de

$$\mu_{\text{exc}} = -k_B T \ln \left(\frac{1}{M_{\text{ins}}} \right) \sum_{k=1}^{M_{\text{ins}}} e^{-\beta\psi_k}, \quad (3.122)$$

onde M_{ins} é o número total de inserções simuladas de partículas de teste.

Em 1997, Kofke e Cummings [49] publicaram um exaustivo estudo quantitativo sobre os métodos usados para calcular o potencial químico através de simulações numéricas. A precisão dos diferentes métodos foi comparada, bem como a sua susceptibilidade a erros

sistemáticos.

De acordo com Frenkel e Smit [34], as correcções de longo alcance para o potencial químico de excesso devem ser calculadas subtraindo as somas dos termos de correcção de energia intermolecular calculadas para sistemas com $N + 1$ e N partículas:

$$\mu_{\text{exc}}^{(\text{la})} = (N + 1)\mathcal{U}^{(\text{la})}(N + 1) - N\mathcal{U}^{(\text{la})}(N). \quad (3.123)$$

Usando a equação 3.87, a última expressão vem

$$\begin{aligned} \mu_{\text{exc}}^{(\text{la})} &= \frac{1}{2} \left[(N + 1) \frac{N + 1}{V} - N \frac{N}{V} \right] \int_{r_c}^{\infty} 4\pi r^2 \mathcal{U}(r) dr \\ &\approx 2 \left[\frac{1}{2} \frac{N}{V} \int_{r_c}^{\infty} 4\pi r^2 \mathcal{U}(r) dr \right], \end{aligned} \quad (3.124)$$

ou seja, a correcção para o potencial químico é o dobro da correcção habitual para a energia por partícula.

Método do cristal de Einstein

A energia livre absoluta de fases sólidas arbitrárias pode ser calculada a partir da construção de um percurso reversível que liga a fase em estudo a um cristal de Einstein com a mesma estrutura cristalográfica. O método foi usado pela primeira vez para potenciais contínuos por Broughton e Gilmer [50] e, numa versão ligeiramente diferente, por Frenkel e Ladd [29], para um potencial descontínuo. A discussão aqui apresentada, que trata apenas do caso de potenciais contínuos, segue no essencial a formulação de Frenkel e colaboradores [34].

A construção do percurso reversível faz-se acoplando as partículas à rede cristalina através de um termo harmónico na energia potencial,

$$\tilde{U}(\mathbf{r}^N) = U(\mathbf{r}_{(0)}^N) + (1 - \lambda) [U(\mathbf{r}^N) - U(\mathbf{r}_{(0)}^N)] + \lambda \alpha \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i,(0)})^2, \quad (3.125)$$

onde $U(\mathbf{r}_{(0)}^N)$ é o valor da energia potencial do sistema em estudo quando todas as partículas coincidem exactamente com os pontos da rede $\mathbf{r}_{i,(0)}$. À medida que o parâmetro λ varia de 0 até 1, o potencial \tilde{U} aproxima-se do limite do sólido de Einstein. Para minimizar os erros de integração, escolhe-se para a constante α o valor que minimiza a diferença entre as somas dos deslocamentos quadrados médios nos dois limites.

O fulcro deste método é a determinação da diferença de energias livres entre os limites

$\lambda = 0$ e $\lambda = 1$. A técnica mais usada é uma integração termodinâmica,

$$F - F_{\text{Ein}} = \int_1^0 \left\langle \frac{\partial \tilde{U}(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda \quad (3.126)$$

$$= \int_1^0 \left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i,(0)})^2 - [U(\mathbf{r}^N) - U(\mathbf{r}_{(0)}^N)] \right\rangle_{\lambda} d\lambda. \quad (3.127)$$

Neste trabalho, usou-se o método dos histogramas múltiplos, com o parâmetro λ como variável de integração, realizando simulações canónicas para 10 a 20 valores de λ . Quando o parâmetro se aproxima de zero, a força harmónica torna-se demasiado fraca para impedir que o centro de massa do sistema se afaste do centro de massa da rede definida pelas posições de equilíbrio do sólido de Einstein. A consequência disto é que o integrando da expressão anterior se torna muito elevado, pelo que a integração exigiria muitos cálculos para valores próximos de $\lambda = 0$. Este problema é evitado realizando as simulações sob a restrição de um centro de massa fixo (cmf).

Assim, a diferença de energia livre por partícula calculada nas simulações é, de facto, a diferença entre as energias livres de dois sólidos com o centro de massa fixo,

$$\Delta f(N) = f^{(\text{cmf})}(N) - f_{\text{Ein}}^{(\text{cmf})}(N). \quad (3.128)$$

Na equação anterior, escreveu-se uma dependência explícita de N em todas as grandezas que dependem do número de partículas do sistema simulado. O estudo desta dependência deve-se a Polson *et al.* [51]. As energias livres por partícula dos sistemas livres e sujeitos à restrição estão relacionadas por

$$\beta f(N) = \beta f^{(\text{cmf})}(N) + \frac{1}{N} \ln \rho, \quad (3.129)$$

e por

$$\beta f_{\text{Ein}} = \beta f_{\text{Ein}}^{(\text{cmf})}(N) + \frac{3}{2N} \ln \left(\frac{\alpha\beta}{\pi} \right) + \frac{3}{2N} \ln(N), \quad (3.130)$$

enquanto que a energia livre configuracional do sólido de Einstein é dada por

$$f_{\text{Ein}} = u_0 - \frac{3}{2\beta} \ln \left(\frac{\pi}{\alpha\beta} \right), \quad (3.131)$$

onde $u_0 = U(\mathbf{r}_{(0)}^N)/N$.

Combinando as equações 3.128 a 3.131, chega-se a

$$\beta f(N) = \beta u_0 - \frac{3}{2\beta} \ln \left(\frac{\pi}{\alpha\beta} \right) - \frac{3}{2N} \ln \left(\frac{\alpha\beta}{\pi} \right) - \frac{3}{2N} \ln(N) + \frac{1}{N} \ln \rho + \beta \Delta f(N). \quad (3.132)$$

Baseando-se no trabalho de Hoover [52] sobre a dependência com o tamanho da entropia de cristais harmônicos com condições fronteira periódicas, Polson *et al.* [51] concluíram que, nas condições de validade da aproximação harmónica, o termo $\beta\Delta f(N)$ deve variar como $+\ln N/N$ mais termos de correcção de ordem mais elevada, proporcionais a N^{-1} , N^{-2} , etc. Consequentemente, e tendo em conta a equação 3.132, um gráfico de $\beta f(N) + \ln N/(2N)$ em função de N^{-1} deve ser linear, desde que termos de ordem igual a superior a $O(1/N^2)$ possam ser desprezados.

As correcções de longo alcance têm que ser levadas em conta, mas prova-se que podem ser adicionadas posteriormente ao cálculo de Δf . O potencial corrigido escreve-se como

$$\tilde{U}(\mathbf{r}^N) = U(\mathbf{r}_{(0)}^N) + U_0^{(\text{la})} + (1 - \lambda) \left[U(\mathbf{r}^N) + U^{(\text{la})} - U(\mathbf{r}_{(0)}^N) - U_0^{(\text{la})} \right] + \lambda \alpha \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i,(0)})^2, \quad (3.133)$$

onde $U^{(\text{la})}$ é a expressão geral das correcções de longo alcance a ser utilizadas e $U_0^{(\text{la})}$ é o valor da correcção para $U(\mathbf{r}_{(0)}^N)$, que se calcula somando os termos de interacção entre as partículas nas posição da rede que se encontram a uma distância maior que o raio de corte. Como os valores das correcções são constantes que não dependem do parâmetro λ , o termo adicionado ao integral da equação 3.127 é dado por

$$\int_1^0 \langle -U^{(\text{la})} + U_0^{(\text{la})} \rangle_\lambda d\lambda = (-U^{(\text{la})} + U_0^{(\text{la})})(0 - 1). \quad (3.134)$$

Isto significa que se as correcções de longo alcance fossem incluídas na determinação de $\Delta f(N)$, seria adicionado um termo $(U^{(\text{la})} - U_0^{(\text{la})})/N$ ao valor calculado. Por outro lado, na equação 3.132, o termo βu_0 teria que ser substituído por $\beta u_0 + U_0^{(\text{la})}/N$. Na expressão corrigida de $\beta f(N)$, os termos $U_0^{(\text{la})}/N$ anular-se-iam. Assim, conclui-se que não é necessário incluir as interacções de longo alcance no cálculo de $\Delta f(N)$; o mesmo resultado é alcançado para $\beta f(N)$ adicionando $U^{(\text{la})}/N$ ao valor obtido através da equação 3.132.

Em ambos os casos estudados nos próximos capítulos, considerou-se que a rede cristalina tem uma estrutura cúbica de faces centradas.

Capítulo 4

Métodos de Monte Carlo para estudo de diagramas de fase

4.1 Introdução

Desde os trabalhos pioneiros na década de 40 do século passado, as simulações de Monte Carlo no ensemble canónico, realizadas com valores fixos do número de partículas, volume e temperatura, e por isso também designadas como simulações *NVT*, mostraram-se extremamente úteis no estudo numérico de problemas de física estatística. Contudo, elas nem sempre são a solução mais apropriada para um dado problema.

Uma simulação *NVT* não permite obter informação sobre as propriedades estatísticas de um sistema, como a energia livre ou a entropia. Por outro lado, ao visitar apenas uma parte bastante restrita do espaço configuracional, é possível que uma simulação fique retida numa zona correspondente a um mínimo local da energia livre, que é naturalmente acedida a partir da configuração inicial, sem visitar o mínimo absoluto. Por vezes, pretende-se obter um conhecimento das propriedades de uma região mais alargada do espaço de variáveis termodinâmicas do que aquela que é visitada por uma simulação canónica. Os problemas relacionados com simulações para valores da densidade e temperatura em que a configuração macroscópica mais estável se obtém com uma separação em diferentes fases foram discutidos nos capítulos anteriores.

Alguns destes problemas, em algumas situações, podem ser resolvidos sem abandonar os aspectos fundamentais das técnicas de Monte Carlo tradicionais. Mostrou-se como os métodos dos histogramas permitem determinar diferenças de energia livre de Helmholtz e calcular médias canónicas de variáveis para pontos termodinâmicos diferentes daqueles a que foram feitas simulações. Deve-se realçar que, à medida que o número de partículas dos sistemas em estudo aumenta, a largura relativa das distribuições de probabilidade torna-se cada vez menor e o aumento do número de simulações necessário para estudar uma mesma

região do espaço de variáveis faz com que a eficiência do método dos histogramas múltiplos diminua.

Outros problemas podem ser resolvidos mudando o ensemble termodinâmico em que são realizadas as simulações, sem deixar de utilizar uma distribuição de Gibbs.

As secções seguintes deste capítulo estão organizadas da seguinte forma. A secção 4.2 descreve muito brevemente os ensembles que, em conjunto com o canónico, são os usados mais frequentemente em simulações de Monte Carlo, nomeadamente em alguns dos métodos de determinação de diagramas de fase discutidos no fim do capítulo. A secção 4.3 expõe um conjunto de métodos avançados de Monte Carlo. Alguns deles alteram a dinâmica dos algoritmos, sem alterarem as distribuições de probabilidade estacionárias das simulações de Metropolis e são úteis para combater o abrandamento crítico. São também discutidas técnicas avançadas que podem ser usadas no estudo da coexistência de fases, mas que têm outras possíveis aplicações. Finalmente, na secção 4.4, são apresentados métodos específicos de determinação de diagramas de fase. Alguns deles fazem uso de técnicas descritas anteriormente, enquanto que outros foram desenvolvidos unicamente para estudar a coexistência de fases, e por isso a sua introdução é feita apenas nessa secção.

4.2 Outros ensembles

4.2.1 Ensemble isotérmico–isobárico

O uso do método de Monte Carlo no ensemble isotérmico–isobárico (*NPT*) foi aplicado pela primeira vez, em 1968, por Wood [53], ao estudo de discos rígidos. A extensão a potenciais de variação espacial contínua foi feita por McDonald [54, 55]. Um aspecto importante das simulações a pressão e temperatura constantes é que a questão da separação ou não do sistema em fases diferentes deixa de se colocar, pois o volume do sistema tem a liberdade de evoluir para o valor respeitante à fase que minimiza a energia livre de Gibbs, dadas a pressão e a temperatura estabelecidas.

O algoritmo consiste numa simulação segundo o método de Metropolis, durante a qual, entre duas tentativas de mudança de posição de uma partícula (ou em simultâneo com um desses deslocamentos) é proposta, com uma dada probabilidade, uma alteração do volume do sistema. As coordenadas das partículas são multiplicadas pelo mesmo factor que o lado da caixa de simulação. Chamando α à configuração inicial e ω à configuração proposta, vem

$$\mathbf{r}_i(\omega) = \left[\frac{V(\omega)}{V(\alpha)} \right]^{1/3} \mathbf{r}_i(\alpha), \quad (4.1)$$

onde o índice i identifica cada uma das N partículas.

Quando a variação de volume $\Delta V = V(\omega) - V(\alpha)$ é escolhida multiplicando um valor máximo de ΔV por um número aleatório uniformemente distribuído entre -1 e $+1$, o passo é aceite com uma probabilidade dada por

$$\mathcal{A}(\alpha \rightarrow \omega) = \begin{cases} \exp\left(-\beta\left\{\Delta U + P\Delta V - \frac{N}{\beta} \ln\left[\frac{V(\omega)}{V(\alpha)}\right]\right\}\right) & \text{se } \Delta U + P\Delta V - \frac{N}{\beta} \ln\left[\frac{V(\omega)}{V(\alpha)}\right] > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta U + P\Delta V - \frac{N}{\beta} \ln\left[\frac{V(\omega)}{V(\alpha)}\right] < 0, \end{cases} \quad (4.2)$$

onde

$$\Delta U = U[\mathbf{r}^N(\omega)] - U[\mathbf{r}^N(\alpha)]. \quad (4.3)$$

Se a variação de volume é efectuada através de variações aleatórias de L ou de $\ln V$, a expressão anterior é ligeiramente modificada [34].

4.2.2 Ensemble macrocanónico

Nas simulações de Monte Carlo no ensemble macrocanónico (μVT), o volume e a temperatura do sistema são fixos, mas o número N de partículas do sistema pode variar através de trocas com um reservatório de partículas de potencial químico μ . Os passos de inserção e de remoção de uma partícula são tentados com a mesma probabilidade. O algoritmo mais utilizado é o de Norman e Filinov [56] que, em 1969, foram os primeiros a usar simulações μVT no estudo de fluidos clássicos.

Considerando que a configuração inicial tem N partículas e uma energia potencial $U(N)$, e que a tentativa de inserção, numa posição aleatória, de mais uma partícula, leva a uma variação de energia $\Delta U^+ = U(N+1) - U(N)$, a probabilidade de aceitação, que respeita a condição de equilíbrio local, é

$$\mathcal{A}(N \rightarrow N+1) = \begin{cases} \frac{V}{(N+1)\lambda_T^3} e^{-\beta(\Delta U^+ - \mu)} & \text{se } \beta(\Delta U^+ - \mu) > \ln\left[\frac{V}{(N+1)\lambda_T^3}\right] \\ 1 & \text{se } \beta(\Delta U^+ - \mu) < \ln\left[\frac{V}{(N+1)\lambda_T^3}\right]. \end{cases} \quad (4.4)$$

Quando é tentada a remoção de uma das N partículas do sistema, aleatoriamente seleccionada, a probabilidade de aceitação passa a ser

$$\mathcal{A}(N \rightarrow N-1) = \begin{cases} \frac{N\lambda_T^3}{V} e^{-\beta(\Delta U^- + \mu)} & \text{se } \beta(\Delta U^- + \mu) > \ln\left[\frac{N\lambda_T^3}{V}\right] \\ 1 & \text{se } \beta(\Delta U^- + \mu) < \ln\left[\frac{N\lambda_T^3}{V}\right], \end{cases} \quad (4.5)$$

onde $\Delta U^- = U(N-1) - U(N)$. O algoritmo também prevê deslocações tradicionais de partículas, mas, muitas vezes, esse tipo de passo não é considerado, sendo mais eficiente deixar que a aniquilação e a criação de partículas em posições diferentes se encarregue de

criar novas configurações.

O ensemble macrocanónico também não é susceptível de conduzir ao aparecimento de fases em coexistência no volume de simulação; o número de partículas aproxima-se daquele que é esperado dada a densidade da fase estável. Este método é especialmente útil para simulações perto do ponto crítico, porque permite observar as flutuações à escala das próprias dimensões do sistema. Nesse sentido, revela-se mais eficiente que as simulações no ensemble isotérmico–isobárico [57].

Uma característica significativa das simulações de Monte Carlo no ensemble μVT é que as propriedades estatísticas do sistema podem ser calculadas. Como o valor do potencial químico é pré-determinado, o cálculo da energia livre de Helmholtz por partícula pode ser feito a partir de

$$f = \mu - \frac{\langle P \rangle V}{\langle N \rangle}, \quad (4.6)$$

onde as médias de ensemble da pressão e do número de partículas são calculadas durante a simulação.

4.2.3 Interpretação probabilística da estabilidade de fases

Havendo a possibilidade de um sistema se poder encontrar numa de duas fases, a identificação da fase observada é feita através do valor de uma propriedade macroscópica denominada parâmetro de ordem. No caso em que o sistema é um fluido, a fase líquida distingue-se da fase gasosa através dos valores da densidade ρ . Numa simulação canónica de um fluido, o valor do parâmetro de ordem é fixo, mas numa simulação ergódica realizada num dos dois ensembles descritos nesta secção, a densidade varia, devido a mudanças do volume ou do número de partículas, e, durante a simulação, o sistema pode encontrar-se alternadamente numa ou noutra fase.

A discussão que se segue vai incidir sobre o caso particular de simulações macrocanónicas de um fluido; a generalização para qualquer tipo de simulação em que o parâmetro de ordem pode variar não oferece dificuldades [58]. A probabilidade de o sistema se encontrar num dado ponto σ de um espaço de coordenadas generalizadas, caracterizado por uma configuração $\mathbf{r}^N(\sigma)$ e por um número de partículas $N(\sigma)$, é dada por

$$p(\sigma) = \frac{e^{-\beta[U(\sigma) - \mu N(\sigma)]}}{Z_G}, \quad (4.7)$$

onde a função de partição macrocanónica configuracional é obtida por uma integração em

todo o espaço de coordenadas generalizadas,

$$Z_G = \int_0^\infty dN \int_{V^N} d\mathbf{r}^N e^{-\beta[U(\mathbf{r}^N) - \mu N]} . \quad (4.8)$$

A probabilidade de encontrar o sistema numa das fases, identificada pelo índice γ , calcula-se integrando apenas sobre a zona do espaço em que o parâmetro de ordem toma os valores $\rho_\gamma = N_\gamma/V$ característicos desta fase,

$$p_\gamma = \frac{\int_{\{N_\gamma\}} dN \int_{V^N} d\mathbf{r}^N e^{-\beta[U(\mathbf{r}^N) - \mu N]}}{Z_G} . \quad (4.9)$$

Para um dado par de valores da temperatura e do potencial químico, a fase estável é a que tem o maior valor de probabilidade p_γ . A relação com a termodinâmica é fácil de obter. A equação anterior pode ser escrita como

$$\begin{aligned} p_\gamma &= \frac{Z_{G,\gamma}}{Z_G} \\ &= \frac{e^{-\beta\Omega_{G,\gamma}}}{Z_G} , \end{aligned} \quad (4.10)$$

onde $\Omega_{G,\gamma}$ é o grande potencial termodinâmico da fase γ . Dadas as duas fases γ_1 e γ_2 , a razão entre as probabilidades é

$$\frac{p_{\gamma_2}}{p_{\gamma_1}} = e^{-\beta(\Omega_{G,\gamma_2} - \Omega_{G,\gamma_1})} , \quad (4.11)$$

ou seja, a interpretação probabilística é equivalente ao princípio termodinâmico segundo o qual a fase estável é a que minimiza o potencial termodinâmico relevante.

Os resultados de uma simulação isotérmica–isobárica ou macrocanónica de um fluido permitem traçar um gráfico da probabilidade $p(\rho)$ de se observar uma densidade ρ (o parâmetro de ordem). No caso de uma simulação μVT , essa densidade é simplesmente igual à probabilidade de se observar $N = \rho V$,

$$p(N) = \frac{\int_{V^N} d\mathbf{r}^N e^{-\beta[U(\mathbf{r}^N) - \mu N]}}{Z_G} . \quad (4.12)$$

Se os valores (μ, T) estão muito distantes de uma zona de coexistência, o gráfico terá um único pico, mas, para temperaturas e potenciais químicos próximos dessa zona, surgem dois picos, cada um deles correspondendo a uma das fases. Para saber qual das fases é a estável, tem que se comparar as probabilidades dadas pela equação 4.9, ou seja, tem que se comparar as áreas sob cada pico.

4.3 Métodos avançados

4.3.1 Algoritmos de actualização colectiva

Na proximidade das transições de fase de segunda ordem, o algoritmo de Metropolis, que altera uma a uma a orientação de cada spin ou a posição de cada partícula, exhibe um comportamento, denominado abrandamento crítico, que consiste num grande aumento do tempo de correlação. Os mecanismos responsáveis tornam-se bastante claros no caso de um sistema de Ising. Para temperaturas pouco inferiores à temperatura crítica, formam-se grupos de spins contíguos que apontam na mesma direcção e que se chamam domínios. A probabilidade de virar isoladamente um destes spins, especialmente aqueles que se encontram longe das fronteiras dos domínios, é muito pequena e são necessários muitos passos de Monte Carlo para abandonar uma dada região do espaço de configurações.

O tempo de processador necessário para fazer o algoritmo avançar um tempo de correlação é proporcional a L^{d+z} [37], onde d é a dimensionalidade do sistema e z , habitualmente chamado expoente dinâmico, é característico do algoritmo usado. No caso do modelo de Ising a duas ou a três dimensões, o expoente dinâmico do algoritmo de Metropolis tem um valor próximo de 2.

Para acelerar a dinâmica das cadeias de Markov é necessário usar algoritmos de actualização colectiva que virem vários spins ou desloquem várias partículas num único passo de Monte Carlo. Foram propostos vários métodos para resolver este problema, mas apesar de alguns deles terem tido sucesso em situações específicas, a maior parte dava origem a probabilidades de aceitação que diminuía exponencialmente com o número de partículas envolvidas [22]. Os métodos mais eficientes são aqueles para os quais a probabilidade de aceitação não depende da variação de energia. São apenas métodos desse tipo — livres de rejeições — que são aqui discutidos.

Algoritmo de Swendsen e Wang

O algoritmo de Swendsen e Wang [19], publicado em 1987, foi aplicado originalmente a um modelo de Potts, em que cada spin σ_i pode tomar um valor $1, 2, \dots, q$. A energia potencial de uma dada configuração de spins é dada por

$$U(\{\sigma_i\}) = -K \sum_{\langle j,k \rangle} (\delta_{\sigma_j, \sigma_k} - 1), \quad (4.13)$$

onde a soma é feita para pares de vizinhos próximos. O modelo de Ising é o caso particular para $q = 2$.

A partir de uma configuração inicial arbitrária, são criadas ligações virtuais entre cada

dois spins contíguos de igual valor, com uma probabilidade $1 - \exp(-\beta K)$. Quando todas as ligações possíveis já foram criadas ou rejeitadas, a informação sobre os valores de spin é apagada e a cada um dos agregados definidos pelas ligações é atribuído aleatoriamente um novo valor comum de spin (no caso do modelo de Ising, isto corresponde a uma inversão do spin com uma probabilidade de $1/2$). Finalmente, apaga-se a informação sobre as ligações e fica-se com uma nova configuração, bastante diferente da inicial, onde um grande número de spins foi alterado.

Algoritmo de Wolff

Em 1989, Wolff [20], inspirando-se no trabalho de Swendsen e Wang, propôs um outro algoritmo para sistemas de spins. O artigo de Wolff considera o caso generalizado de spins contínuos. Uma reflexão dos vectores de spin é escolhida aleatoriamente, e é criado um agregado que sofre essa reflexão. Para iniciar a construção do agregado, um dos spins é escolhido aleatoriamente para funcionar como semente. Em seguida, com uma probabilidade igual à do algoritmo de Swendsen e Wang, são criadas ligações virtuais com todos os seus vizinhos próximos. O processo repete-se para todos os spins que vão sendo adicionados ao agregado, pelo que um spin cuja ligação ao agregado tenha sido rejeitada pode vir a juntar-se a ele, quando é considerado por outro dos seus vizinhos.

Quando não há mais novos spins adicionados, todos os spins do agregado sofrem uma reflexão com probabilidade igual a 1. Tanto este algoritmo como o de Swendsen e Wang são muito mais eficientes que o de Metropolis para o modelo de Ising. No caso bidimensional, o expoente dinâmico de ambos é aproximadamente igual a 0.25. Contudo, para dimensionalidades maiores, o algoritmo de Wolff revela-se o mais eficiente dos dois [37].

Algoritmos de actualização colectiva para fluidos

No algoritmo de Dress e Krauth [23] para fluidos de esferas rígidas¹, selecciona-se aleatoriamente um ponto do volume de simulação e roda-se o sistema em torno desse ponto. Os agregados são definidos pela sobreposição de partículas originais e de partículas rodadas. Alguns dos agregados são rodados (os pormenores são explicados na referência [23]), ou seja, a posição das partículas desses agregados deixa de ser a posição original e passa a ser a da imagem.

Foi sugerido estender este algoritmo a potenciais genéricos, mas, entre outros problemas [22], a eficiência torna-se bastante pior, devido à necessidade de introdução de uma probabilidade de aceitação e consequente rejeição de algumas rotações. Liu e Luijten [22] propuseram um novo algoritmo generalizado, que é livre de rejeições.

¹Para uma aplicação, ver a referência [21].

Um ponto da caixa de simulação é seleccionado aleatoriamente e uma das partículas, a que se atribui o índice i , também escolhida aleatoriamente, sofre uma reflexão em relação a esse ponto. Esta partícula é a semente de um agregado. São candidatas a pertencer ao agregado todas as partículas j cuja posição \mathbf{r}_j é tal que interagem com i (1) na sua posição original \mathbf{r}_i , ou (2) na sua nova posição \mathbf{r}'_i . Define-se

$$\Delta_{ij} = U(|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}_j|) - U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (4.14)$$

A probabilidade de a partícula j ser adicionada ao agregado é dada por

$$p_j = \begin{cases} 1 - e^{-\beta\Delta_{ij}} & \text{se } \beta\Delta_{ij} > 0 \\ 0 & \text{se } \beta\Delta_{ij} < 0. \end{cases} \quad (4.15)$$

Por cada partícula j adicionada, todas as partículas que em relação a ela se encontram nas situações (1) ou (2) passam a ser também candidatas. A construção do agregado faz-se, portanto, de uma maneira análoga ao algoritmo de Wolff. Quando não houver mais partículas a considerar, todas as partículas do agregado são reflectidas em relação ao ponto inicialmente definido.

4.3.2 *Parallel tempering*

O método de *parallel tempering* [59] foi criado independentemente por vários autores no início da década de 1990 [60], e por isso é conhecido por uma variedade de outros nomes, dos quais os mais frequentemente utilizados são *exchange Monte Carlo* [15, 16] e *Metropolis coupled chain* [14]. Neste método, são criadas várias réplicas de um mesmo sistema físico a diferentes temperaturas inversas β_j .

O algoritmo de Metropolis é usado em paralelo para estudar cada um dos sistemas. Para além dos deslocamentos de partículas, é proposta, com uma dada probabilidade, uma troca de configurações entre duas das simulações. Para que o algoritmo seja eficiente, só se tenta este passo para réplicas com valores adjacentes da temperatura, β_j e β_{j+1} . A separação entre valores contíguos da temperatura deve ser tal que as trocas aconteçam frequentemente. Um método mais sofisticado para escolher essas separações do que o simples ajuste posterior de valores iniciais é proposto na referência [15]. A troca é aceite com uma probabilidade

$$\mathcal{A}(\beta_j \leftrightarrow \beta_{j+1}) = \begin{cases} e^{-(\beta_{j+1} - \beta_j)\Delta U} & \text{se } (\beta_{j+1} - \beta_j)\Delta U > 0 \\ 1 & \text{se } (\beta_{j+1} - \beta_j)\Delta U < 0, \end{cases} \quad (4.16)$$

onde

$$\Delta U = U[\mathbf{r}^N(j+1)] - U[\mathbf{r}^N(j)]. \quad (4.17)$$

Computacionalmente, isto não implica cálculos adicionais, porque as energias dos dois sistemas são conhecidas.

O conjunto de configurações visitadas por uma dada réplica tem uma distribuição de probabilidade canónica, pelo que as médias são calculadas da forma habitual. A evolução do sistema ao longo do espaço de configurações torna-se muito mais rápida. Em particular, o método é especialmente apropriado para sistemas com muitos mínimos locais de energia livre; as trocas de configurações com réplicas a temperaturas mais altas impedem que o sistema fique retido num desses mínimos.

4.3.3 Ensembles estendidos

O algoritmo de Metropolis, ao realizar uma amostragem de Boltzmann, visita apenas a zona do espaço de configurações relevante para as médias canónicas correspondentes ao ponto do espaço termodinâmico em estudo. Com uma simulação de Monte Carlo num ensemble estendido, pelo contrário, pretende-se visitar uma região mais alargada do espaço de configurações. O objectivo pode ser, por exemplo, a determinação de diferenças de energia livre ou a visita ou atravessamento de zonas de energia livre mais elevada. Dependendo da definição exacta de ensemble estendido, o método de *parallel tempering* pode ser ou não incluído nesta classe [60]. Há uma grande variedade de nomes para estes algoritmos, e é frequente acontecer que aquele que é essencialmente o mesmo método tenha sido baptizado de forma diferente por autores que criaram independentemente versões dele, por vezes com diferentes propósitos.

Umbrella sampling

Os artigos que iniciaram o desenvolvimento das técnicas de ensemble estendido foram escritos em 1977 por Torrie e Valleau [1, 2]. A ideia fundamental é fazer com que uma simulação de Monte Carlo visite estados com uma distribuição de probabilidade $\pi(\mathbf{r}^N)$ seleccionada de forma a que seja recolhida informação sobre uma dada região do espaço de configurações.

Na sua forma mais simples, chamada escalonamento de temperatura, o método de *umbrella sampling* permite calcular a diferença de energias livres de Helmholtz entre dois pontos a temperaturas T_i e T_j , ambos dentro da zona coberta por $\pi(\mathbf{r}^N)$. A diferença de energias livres de excesso é obtida a partir da reponderação da distribuição original para uma distribuição canónica:

$$\beta_j F_{\text{exc}}(\beta_j) - \beta_i F_{\text{exc}}(\beta_i) = -\ln \left[\frac{\langle e^{-\beta_i U(\mathbf{r}^N)} / \pi(\mathbf{r}^N) \rangle_\pi}{\langle e^{-\beta_j U(\mathbf{r}^N)} / \pi(\mathbf{r}^N) \rangle_\pi} \right], \quad (4.18)$$

onde o índice π indica uma média simples calculada com a distribuição $\pi(\mathbf{r}^N)$. A média canónica de uma grandeza A para uma temperatura T contida no intervalo abrangido pela distribuição é

$$\langle A(T) \rangle = \frac{\langle A(T) e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} / \pi(\mathbf{r}^N) \rangle_{\pi}}{\langle e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} / \pi(\mathbf{r}^N) \rangle_{\pi}}. \quad (4.19)$$

A extensão para diferenças de energia livre entre sistemas à mesma temperatura, mas com densidades diferentes, foi feita em 1991 por Valleau [61]. A distribuição de probabilidade é escrita como uma função das coordenadas reduzidas, que, para cada partícula k , são definidas por

$$\mathbf{s}_k = L^{-1} \mathbf{r}_k. \quad (4.20)$$

A energia potencial de uma dada configuração i é função destas coordenadas e do tamanho do lado do sistema L_i a que corresponde essa configuração. Quando $\pi(\mathbf{s}^N)$ permite estudar simultaneamente variações de temperatura e de densidade, o método toma o nome de escalonamento de temperatura e densidade ou escalonamento termodinâmico. As diferenças de energia livre são calculadas por

$$\beta_j F_{\text{exc}}(\beta_j, L_j) - \beta_i F_{\text{exc}}(\beta_i, L_i) = -\ln \left[\frac{\langle e^{-\beta_i U(\mathbf{s}^N, L_i)} / \pi(\mathbf{s}^N) \rangle_{\pi}}{\langle e^{-\beta_j U(\mathbf{s}^N, L_j)} / \pi(\mathbf{s}^N) \rangle_{\pi}} \right]. \quad (4.21)$$

Os autores do método não propuseram nenhuma forma sistemática de construir a distribuição de probabilidade π , que não é conhecida com antecedência. A principal propriedade que a distribuição deve ter é evidente: tem que tomar valores comparáveis em todos os pontos (T_i, ρ_i) da região que se pretende estudar. Por razões de eficiência, o seu valor deve tender para zero quando se sai dessa região. Os desenvolvimentos nos métodos dos ensembles estendidos que se seguiram consistiram essencialmente na procura de formas de determinação das densidades de probabilidade adequadas.

Ensembles expandidos

O método dos ensembles expandidos, introduzido em 1992 por Lyubartsev *et al.* [7], com o objectivo de determinar diferenças de energia livre, trata a temperatura do sistema como uma variável dinâmica que varia durante a realização das simulações de Monte Carlo. A distribuição de probabilidade é uma sobreposição de M distribuições canónicas, cada uma delas caracterizada por uma temperatura inversa β_i . Se a temperatura inversa fosse sempre igual a β_i , a probabilidade de encontrar o sistema numa dada configuração seria

$$p(\mathbf{r}^N) = \frac{e^{-\beta_i U(\mathbf{r}^N)}}{Z_{\text{conf}}(\beta_i)}. \quad (4.22)$$

Como a temperatura pode tomar vários valores, essa probabilidade tem que ser escrita como

$$p(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^M p(\mathbf{r}^N, \beta_i). \quad (4.23)$$

Se, durante a simulação, a probabilidade de variável β ter um valor igual a β_i for

$$p(\beta_i) = \frac{e^{\eta_i} Z_{\text{conf}}(\beta_i)}{C_0}, \quad (4.24)$$

onde C_0 é uma constante de normalização, então a equação 4.23 vem

$$p(\mathbf{r}^N) = C_0^{-1} \sum_{i=1}^M e^{\eta_i} e^{-\beta_i U(\mathbf{r}^N)}. \quad (4.25)$$

Para fazer que a simulação siga a distribuição de probabilidade expressa em 4.24, para além dos passos de Monte Carlo em que, a uma temperatura fixa, é alterada a posição de uma partícula, são tentadas mudanças dinâmicas da temperatura, que são aceites com uma probabilidade

$$\mathcal{A}(\beta_i \rightarrow \beta_{i+1}) = \begin{cases} e^{-(\beta_{i+1} - \beta_i)U(\mathbf{r}^N) + \eta_{i+1} - \eta_i + 1} & \text{se } -(\beta_{i+1} - \beta_i)U(\mathbf{r}^N) + \eta_{i+1} - \eta_i + 1 > 0 \\ 1 & \text{se } -(\beta_{i+1} - \beta_i)U(\mathbf{r}^N) + \eta_{i+1} - \eta_i + 1 < 0. \end{cases} \quad (4.26)$$

Contudo, para realizar a simulação, é preciso definir os valores η_i . Uma escolha evidente é aquela que torna igualmente provável a ocorrência de todos os valores de β_i , ou seja, que conduz a $p(\beta_i) = 1/M$. Substituindo na expressão 4.24, e igualando C_0 a M , obtém-se

$$\begin{aligned} 1 &= e^{\eta_i} Z_{\text{conf}}(\beta_i), \\ \eta_i &= \beta_i F_{\text{conf}}(\beta_i). \end{aligned} \quad (4.27)$$

Como o objectivo da simulação é precisamente determinar as energias livres, os valores de η_i são inicialmente desconhecidos. É necessário proceder a simulações preliminares para obter estimativas para as energias livres. Esta fase inicial de construção da probabilidade de amostragem é uma característica habitual dos métodos de ensembles estendidos. Por vezes, há informação prévia que fornece valores iniciais dos pesos, mas em geral tem que se partir de valores arbitrários. O processo iterativo que, em princípio, permite ir obtendo estimativas cada vez melhores não tem que levar exactamente até aos valores $\eta_i = \beta_i F(\beta_i)$. Basta que todos os valores da temperatura sejam visitados em média um número de vezes não demasiado pequeno para se poder usar com confiança o método dos ensembles expandidos.

Para compreender como as energias livres relativas são calculadas a partir dos resultados

das simulações, basta verificar que a distribuição de probabilidade dada pela equação 4.25 é exactamente a distribuição $\pi(\mathbf{r}^N)$ do método de *umbrella sampling*. Nos seus trabalhos recentes de escalonamento termodinâmico (ver, por exemplo, as referências [62] e [63]) Valleau tem justamente usado esta técnica para construir a distribuição de probabilidade estendida, sobrepondo distribuições canónicas de pontos termodinâmicos (β_i, ρ_i) .

Aquele que é essencialmente o mesmo método foi proposto, também em 1992, por Marinari e Parisi [8] com o nome de *simulated tempering*. A escolha do nome é indicativa do diferente tipo de problema que estes autores queriam estudar: sistemas com vários mínimos de energia livre onde simulações convencionais podem ficar retidas. No entanto, o método de *parallel tempering* revelou-se mais eficiente [59] e é usado preferencialmente nestes problemas. Uma vantagem evidente é que para o *parallel tempering* não são precisos cálculos preliminares, a própria natureza do método garante que todas as temperaturas são igualmente visitadas.

O método dos ensembles expandidos pode ser aplicado a outros ensembles, nomeadamente ao isotérmico–isobárico [7], ao ensemble macrocanónico [7, 64] e ao ensemble de Gibbs [64] que será discutido na próxima secção.

Método multicanónico

É aos artigos publicados por Berg e Neuhaus em 1992 [3, 4] que se pode atribuir o recente interesse no uso de métodos de ensembles estendidos. O nome que estes autores atribuíram ao seu método, ensemble multicanónico, é o mais utilizado, mas técnicas semelhantes foram propostas por outros, com os nomes de *adaptive umbrella sampling* [5] e de *entropic sampling* [6]. A motivação de Berg e Neuhaus foi o estudo de transições de fase de primeira ordem em sistemas de spins e a necessidade de fazer um sistema transitar entre zonas do espaço de configurações correspondentes a diferentes fases. Nas simulações convencionais, uma elevada barreira de energia livre torna esses eventos muito raros, mas os métodos de ensembles estendidos podem ser usados para os tornar mais frequentes.

A diferença fundamental em relação aos métodos de ensembles expandidos é que a distribuição de probabilidade da simulação não é construída a partir da sobreposição de distribuições de Boltzmann, e sim escolhida de forma a que todos os valores de uma dada grandeza (ou todas as classes de um histograma dessa grandeza) sejam visitados com uma igual probabilidade. Na situação mais simples, essa grandeza é a energia potencial e a condição de histograma plano implica que a probabilidade de um estado com energia U deve ser dada pelo inverso do número de estados com a mesma energia,

$$\pi(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{\Omega[U(\mathbf{r}^N)]}. \quad (4.28)$$

A probabilidade de aceitação da transição entre estados é

$$\mathcal{A}(\alpha \rightarrow \omega) = \begin{cases} \frac{\pi(\omega)}{\pi(\alpha)} & \text{se } \pi(\omega) < \pi(\alpha) \\ 1 & \text{se } \pi(\omega) \geq \pi(\alpha), \end{cases} \quad (4.29)$$

ou, numa forma mais compacta,

$$\mathcal{A}(\alpha \rightarrow \omega) = \min \left[1, \frac{\pi(\omega)}{\pi(\alpha)} \right]. \quad (4.30)$$

Noutras condições, são usadas outras grandezas para parametrizar o número de estados. Um exemplo será dado na próxima secção. Chama-se macroestado a um dado ponto do espaço de variáveis termodinâmicas que é definido pelo(s) valor(es) dessa(s) grandeza(s). A densidade de estados “conta” o número de configurações (ou microestados) correspondentes a um macroestado.

Existe uma variedade de técnicas de obtenção dos valores de $\Omega(U)$ que tornam o histograma suficientemente plano para que o método dê bons resultados. Genericamente, realiza-se uma série de simulações preliminares e os valores acumulados dos histogramas da energia são usados para melhorar recursivamente a estimativa da densidade de estados: a estatística das visitas aos macroestados é usada para construir a distribuição de probabilidade estendida.

Algoritmo de Wang e Landau

Wang e Landau [65, 66], em 2001, propuseram, para sistemas de spins, um método relacionado com o multicanónico. Os autores calcularam directamente as propriedades dos sistemas a partir da estimativa da densidade de estados obtida no final do processo recursivo. Berg [67], contudo, realça que a convergência da recursão não está provada e recomenda, como no caso do método multicanónico, a realização posterior de uma simulação de ensemble estendido com uma distribuição de probabilidade fixa.

Ao contrário do que acontece na recursão multicanónica, em que é actualizada globalmente após uma série de passos, no método de Wang e Landau a estimativa da densidade de estados da energia visitada é actualizada dinamicamente, após cada passo. No algoritmo original, os valores iniciais da densidade de estados são igualados a 1 para todas as energias. Cada tentativa de inverter um spin pode ser vista como uma transição de um estado de energia U_1 para um estado de energia U_2 e é aceite com uma probabilidade

$$\mathcal{A}(U_1 \rightarrow U_2) = \begin{cases} \frac{\Omega(U_1)}{\Omega(U_2)} & \text{se } \Omega(U_1) < \Omega(U_2) \\ 1 & \text{se } \Omega(U_1) \geq \Omega(U_2). \end{cases} \quad (4.31)$$

De cada vez que uma energia U é visitada, a sua densidade de estados é multiplicada por um factor de actualização $f > 1$:

$$\Omega(U) \rightarrow f\Omega(U). \quad (4.32)$$

Inicialmente, o factor f toma um valor elevado (nos artigos originais, $f_0 = e^1$), para que todas as energias sejam visitadas rapidamente. Quando o histograma é considerado plano, os valores do histograma são levados a zero e o factor de actualização é reduzido. Este processo vai sendo repetido até que f alcance um valor pré-definido. Nos artigos originais, usou-se $f_{i+1} = \sqrt{f_i}$ e parou-se a simulação quando se obteve $f \simeq \exp(10^{-8})$. Para um dado valor de f , a densidade converge para o valor real com uma exactidão proporcional a $\ln(f)$.

Um histograma completamente plano é impossível de obter, pelo que a expressão “histograma plano” se refere a um histograma em que nenhuma das classes tem um valor inferior a, tipicamente, 80% ou 90% do valor médio. Outro aspecto importante é que a cadeia de Markov não obedece à condição de equilíbrio local. Contudo, à medida que o factor de actualização tende para 1, essa violação torna-se inconsequente [68].

A extensão da aplicação do método a fluidos foi realizada por Yan *et al.* [69], que geraram uma densidade de estados plana para todos os pares de valores (N, U) e por Shell *et al.* [70], que consideraram uma densidade de estados $\Omega(N, V, U)$. No primeiro artigo, são tentados deslocamentos de partículas e inserções e remoções de partículas. No segundo artigo, é também determinada a probabilidade de aceitação para escalonamentos de volume.

Desde a publicação do algoritmo original, foram apresentadas muitas sugestões para aperfeiçoar a sua rapidez e exactidão. Yan e de Pablo [68] realçaram que as configurações geradas em diferentes etapas da simulação não contribuem igualmente para a estimativa da densidade de estados; as configurações geradas para valores de f menores não são usadas eficientemente. Avaliações recentes do algoritmo de Wang e Landau e de alguns dos melhoramentos propostos podem ser encontradas nas referências [71] e [72].

Métodos de matriz de transição

Comum ao método de escalonamento termodinâmico, aos métodos multicanónicos, ao algoritmo de Wang–Landau e a uma série de métodos relacionados é o uso da estatística das visitas aos macroestados, recolhidas em histogramas, para construir a distribuição de probabilidade estendida ou calcular a densidade de estados. Os métodos de matriz de transição [9–13] adoptam uma abordagem diferente.

Considere-se a equação de equilíbrio local,

$$\pi(\alpha)\mathcal{T}(\alpha \rightarrow \omega) = \pi(\omega)\mathcal{T}(\omega \rightarrow \alpha). \quad (3.10)$$

Os microestados α e ω correspondem a dois pontos do espaço de configurações. Pode ser

escrita uma relação análoga para os macroestados,

$$\pi(U)T(U \rightarrow U') = \pi(U')T(U' \rightarrow U). \quad (4.33)$$

Esta expressão é obtida somando sobre todos os microestados de energia U e U' . Os métodos de matriz de transição recolhem informação sobre a estatística das transições entre macroestados para obter estimativas dos elementos $T(U \rightarrow U')$ da matriz T .

Uma vantagem dos métodos de matriz de transição é a sua capacidade para obter mais eficientemente os pesos das distribuições estendidas, fazendo melhor uso da informação fornecida pelas simulações de Monte Carlo [73] e expandindo mais rapidamente o domínio da (macro)variável que parametriza os macroestados [58]. Além disso, os métodos de matriz de transição permitem de uma forma simples e eficiente combinar resultados de simulações independentes, que exploram diferentes zonas do espaço da macrovariável, o que os torna particularmente apropriados para simulações paralelas.

Um exemplo interessante, que em seguida se descreve brevemente, é a formulação de Wang e Swendsen [9], aplicável a dinâmicas de Monte Carlo em que os spins de um sistema são alterados um a um. No limite de temperatura infinita, a matriz de transição é dada pela expressão

$$T_{\infty}(U \rightarrow U') = \frac{1}{N} \langle N(\sigma, U' - U) \rangle_E, \quad (4.34)$$

onde N é o número de spins e $\langle N(\sigma, U' - U) \rangle_E$ é a média microcanónica do número de configurações com energia U' a que se pode aceder a partir de uma configuração σ de energia U . Para uma dinâmica que só altera um spin, caracterizada por probabilidades de aceitação $A(U \rightarrow U')$, vem

$$T(U \rightarrow U') = T_{\infty}(U \rightarrow U')A(U \rightarrow U'), \quad (4.35)$$

e a densidade de estados pode ser calculada a partir da matriz T_{∞} através da equação de *broad histogram* [11],

$$\Omega(U)T_{\infty}(U \rightarrow U') = \Omega(U')T_{\infty}(U' \rightarrow U). \quad (4.36)$$

No histograma $h(U)$ é registado o número de vezes que cada energia foi obtida ao longo da simulação. Uma das probabilidades de aceitação que dá origem a uma dinâmica de histograma plano é

$$A(U \rightarrow U') = \min \left[1, \frac{T_{\infty}(U' \rightarrow U)}{T_{\infty}(U \rightarrow U')} \right]. \quad (4.37)$$

A matriz T_{∞} é obtida recursivamente ao longo da simulação. Para calcular os valores de

$A(U \rightarrow U')$ usa-se o estimador

$$T_{\infty}(U \rightarrow U') = \frac{1}{Nh(U)} \sum_{k=1}^M N(\sigma_k, U' - U) \delta_{U(\sigma_k), U}, \quad (4.38)$$

onde M é o número de passos realizados até ao momento e σ_k é a configuração no passo k . Quando não há informação disponível, toma-se $A(U \rightarrow U') = 1$ para favorecer a expansão da região de macroestados visitados.

Outro caso de estudo importante é a adaptação do algoritmo de Fitzgerald *et al.* [12, 74] realizada por Errington [75] no seu estudo da coexistência líquido-vapor do fluido de Lennard-Jones. A aplicação foi feita ao ensemble isotérmico-isobárico e ao ensemble macrocanónico, mas vai-se aqui discutir apenas o segundo caso.

Considere-se dois microestados σ e σ' . O primeiro microestado tem um número de partículas N , ou seja, está associado ao macroestado N , enquanto que o segundo microestado tem um número de partículas $N' = N \pm 1$. Os dois microestados diferem apenas na presença ou não de uma dada partícula, todas as outras estão nas mesmas posições. Numa simulação macrocanónica feita com uma distribuição de probabilidade termodinâmica $p(\sigma)$, a probabilidade de aceitação é dada por

$$\mathcal{A}(\sigma \rightarrow \sigma') = \min \left[1, \frac{p(\sigma')}{p(\sigma)} \right], \quad (4.39)$$

onde $p(\sigma)$ é a probabilidade de ocorrência do microestado σ . Mais informação sobre estas grandezas pode ser obtida na subsecção 4.2.2.

O procedimento de Errington consiste em realizar uma simulação com uma distribuição estendida, que vai sendo ajustada, e usar as transições tentadas entre macroestados para obter informação sobre a matriz de transição correspondente ao ensemble termodinâmico. Após cada passo, actualiza-se uma matriz auxiliar de acordo com

$$C(N \rightarrow N') \rightarrow C(N \rightarrow N') + \mathcal{A}(\sigma \rightarrow \sigma'), \quad (4.40)$$

e

$$C(N \rightarrow N) \rightarrow C(N \rightarrow N) + 1 - \mathcal{A}(\sigma \rightarrow \sigma'). \quad (4.41)$$

A matriz é tridiagonal, pois só são tentadas inserções ou remoções de uma única partícula. Em cada instante da simulação, a matriz de transição pode ser estimada por

$$T(N \rightarrow N') = \frac{C(N \rightarrow N')}{C(N \rightarrow N-1) + C(N \rightarrow N) + C(N \rightarrow N+1)}. \quad (4.42)$$

As probabilidades de ocorrência dos macroestados no ensemble termodinâmico,

$$p(N) = \sum_{\sigma} p(\sigma), \quad (4.43)$$

onde a soma é feita sobre todos os microestados com número de partículas N , podem ser estimadas a partir da matriz T ,

$$p(N)T(N \rightarrow N') = p(N')T(N' \rightarrow N). \quad (4.44)$$

A simulação é realizada com uma distribuição de probabilidade estendida $\pi(\sigma)$ que se deseja plana, ou seja, que visite com igual frequência todos os macroestados N . Para o conseguir, a informação acumulada na matriz de transição é usada para actualizar periodicamente $\pi(\sigma)$,

$$\pi(\sigma) = \frac{p(\sigma)}{p(N)}. \quad (4.45)$$

4.4 Métodos de determinação de diagramas de fase

4.4.1 Métodos de energia livre

O conhecimento dos valores de energia livre de Helmholtz é suficiente para traçar o diagrama de fase de um sistema. A fase mais estável para um dado ponto do espaço termodinâmico é aquela que minimiza a energia livre. As propriedades de coexistência são obtidas a partir da satisfação das condições de igualdade de potencial químico, densidade e pressão. Contudo, a função de partição não pode ser calculada a partir de simulações de Monte Carlo convencionais².

Por outro lado, as médias canónicas das derivadas da energia livre podem ser calculadas, e esse facto está na origem dos métodos de integração termodinâmica. Como a energia média está relacionada com a energia de livre através de

$$\langle E \rangle = \left[\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) \right]_{N,V}, \quad (4.46)$$

a diferença de energias livres entre dois pontos do espaço termodinâmico com iguais volumes, mas com diferentes temperaturas, pode ser calculada a partir da integração termodinâmica

$$\beta_2 F_2 - \beta_1 F_1 = \int_{\beta_1}^{\beta_2} \langle E \rangle d\beta. \quad (4.47)$$

²A excepção constituída pelas simulações de ensemble macrocanónico foi discutida previamente neste capítulo.

O integral pode ser calculado numericamente, sendo necessário proceder a simulações para calcular a energia média de um dado número de valores intermédios de β . Uma integração análoga pode ser feita para estimar a diferença de energia livre ao longo de uma trajectória isotérmica,

$$F_2 - F_1 = - \int_{v_1}^{v_2} P dV. \quad (4.48)$$

Os problemas que surgem quando a trajectória pode atravessar uma transição de fases de primeira ordem foram discutidos nos capítulos anteriores.

Uma extensão dos métodos de integração termodinâmica aos casos em que se quer calcular a diferença de energias livres entre sistemas com hamiltonianos diferentes baseia-se no método do parâmetro de acoplamento de Kirkwood [76]: se a energia potencial depende de um parâmetro contínuo λ de tal forma que quando λ varia de 0 a 1, $U(\lambda)$ se transforma de U_0 para U_1 , a diferença de energias livres pode ser calculada através de

$$F_1 - F_0 = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda. \quad (4.49)$$

Um exemplo da aplicação desta técnica é o método do sólido de Einstein proposto por Frenkel e Ladd [29].

Tanto os métodos de histogramas como o método de *parallel tempering* e os diferentes métodos de ensembles estendidos podem ser usados para determinar diferenças de energia livre e, a partir delas, determinar diagramas de fase.

4.4.2 Métodos directos

Aos diferentes métodos expostos nesta subsecção foi aqui atribuída a designação de métodos directos porque todos eles foram criados com o objectivo específico de estudar a coexistência de fases e fazem-no sem recorrer ao cálculo da energia livre para uma zona alargada do espaço de variáveis termodinâmicas. Isso não quer obviamente dizer que o cálculo de diferenças de energia não seja feito, implícita ou explicitamente.

Ensemble de Gibbs

O método do ensemble de Gibbs foi criado por Panagiotopoulos [24], em 1987. A justificação sistemática do método foi feita por Panagiotopoulos *et al.* [77], Smit *et al.* [78] e Smit e Frenkel [79]. A coexistência entre o líquido e o vapor, para uma dada temperatura, é determinada directamente, simulando as duas fases em caixas separadas, com condições de fronteira periódicas. Dois outros tipos de passos de Monte Carlo são efectuados, para além das deslocações convencionais de partículas.

Para garantir que a pressão é igual nas duas caixas, são tentadas variações simétricas de volume nas duas caixas, $V_I \rightarrow V_I + \Delta V$, $V_{II} \rightarrow V_{II} - \Delta V$. Definindo

$$\Delta_{GE} = \beta(\Delta U_I + \Delta U_{II}) + N_I \ln\left(\frac{V_I + \Delta V}{V_I}\right) + N_{II} \ln\left(\frac{V_{II} - \Delta V}{V_{II}}\right), \quad (4.50)$$

onde ΔU_I é a variação de energia potencial do sistema da caixa I resultante da variação de volume, a probabilidade de o passo ser aceite é

$$\mathcal{A}(V_I \rightarrow V_I + \Delta V) = \begin{cases} e^{-\Delta_{GE}} & \text{se } \Delta_{GE} > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta_{GE} < 0. \end{cases} \quad (4.51)$$

Para que o potencial químico seja o mesmo, propõe-se movimentos que trocam uma partícula entre as duas caixas. Se a partícula é adicionada ao recipiente I, a probabilidade de aceitação é dada por

$$\mathcal{A}(N_I \rightarrow N_I + 1) = \begin{cases} \frac{N_{II} V_I}{(N_I + 1) V_{II}} e^{-\beta(\Delta U_I + \Delta U_{II})} & \text{se } \beta(\Delta U_I + \Delta U_{II}) > \ln\left[\frac{N_{II} V_I}{(N_I + 1) V_{II}}\right] \\ 1 & \text{se } \beta(\Delta U_I + \Delta U_{II}) < \ln\left[\frac{N_{II} V_I}{(N_I + 1) V_{II}}\right]. \end{cases} \quad (4.52)$$

Este método não é apropriado para estudar a coexistência para temperaturas próximas da temperatura crítica, devido à impossibilidade de controlar o número de partículas em cada uma das duas caixas [80]. Para temperaturas muito distantes da temperatura crítica, surge outro tipo de problema; a densidade da fase líquida é muito grande e a inserção de partículas torna-se muito pouco provável. *A fortiori*, esta dificuldade torna impraticável o uso do método para estudar a coexistência de fases sólidas.

Integração de Gibbs–Duhem

Em 1993, Kofke [25, 26] propôs o método da integração de Gibbs–Duhem como um complemento do método do ensemble de Gibbs. A linha de coexistência de duas fases pode ser calculada a partir de simulações isotérmicas–isobáricas das duas fases em caixas separadas, sem recorrer a inserções de partículas, o que permite que o método seja usado sem dificuldades no estudo de coexistências fluido–sólido. Contudo, é necessário conhecer previamente as propriedades de um ponto de coexistência, que têm que ser determinadas por qualquer outro método.

Na sua versão mais simples, o método é aplicado da forma que se descreve em seguida. A equação de Clausius–Clapeyron, válida para a linha de coexistência de duas fases, pode ser escrita como

$$\frac{d \ln(P)}{d\beta} = -\frac{\Delta h}{\beta P \Delta v}, \quad (4.53)$$

onde Δh é a diferença de entalpia por partícula entre as duas fases e Δv é a diferença de volumes específicos. O lado direito da equação é virtualmente constante no caso do equilíbrio líquido–vapor. Atribuindo o índice 0 ao estado inicialmente conhecido, faz-se uma previsão da pressão de coexistência para uma temperatura inversa β_1 a partir de

$$P_1 = P_0 \exp \left[-\frac{\Delta h_0}{\beta_0 P_0 \Delta v_0} (\beta_1 - \beta_0) \right]. \quad (4.54)$$

Em seguida, são iniciadas duas simulações *NPT*, ambas à temperatura inversa β_1 e à pressão P_1 , uma delas com um volume inicial próximo do esperado para a fase mais densa e a outra com um volume inicial próximo do esperado para a fase menos densa. Depois de alguns passos de Monte Carlo, os valores médios das energias e dos volumes dos dois sistemas são usados para ajustar a estimativa da pressão P_1 através de

$$P_1 \rightarrow P_0 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta h_0}{\beta_0 P_0 \Delta v_0} + \frac{\Delta h_1}{\beta_1 P_1 \Delta v_1} \right) (\beta_1 - \beta_0) \right]. \quad (4.55)$$

As simulações prosseguem com o novo valor de P_1 e o processo é repetido até à convergência. Obviamente, depois de já serem conhecidos mais pontos da linha de coexistência, podem ser usados métodos preditor–corrector mais sofisticados.

Ensemble macrocanónico com reponderação pelo método dos histogramas

Considere-se que foi realizada uma simulação no ensemble macrocanónico para um valor T_1 da temperatura, ligeiramente inferior à temperatura crítica. O potencial químico da simulação é tal que o sistema se encontra exactamente em um ponto da linha de coexistência líquido–vapor. Registrando a evolução do número de partículas, pode-se construir uma distribuição da probabilidade de observação da densidade do sistema. O resultado esperado é o esquematizado de uma forma simplificada na figura 4.1.

Há dois picos de probabilidade e as densidades dos seus máximos são as densidades das duas fases. Como o potencial químico é o de coexistência, as áreas delimitadas pelos dois picos são iguais. É claro que se fosse obrigatório, para cada temperatura, realizar uma série de simulações até encontrar o potencial químico certo, este método seria pouco eficiente. Contudo, isso não é necessário, pois desde que o potencial químico da simulação não seja demasiado diferente do de coexistência, o método dos histogramas pode ser usado para encontrar o valor desejado, ou seja, o valor de μ que torna iguais as duas áreas.

Durante a simulação, para se poder observar os dois picos, e para que a razão entre as áreas possa ser calculada num tempo aceitável, o sistema tem que poder variar o seu número de partículas de forma a visitar alternadamente as regiões das duas fases. Isto implica que os valores intermédios de N não podem ter uma probabilidade de ocorrência demasiado pe-

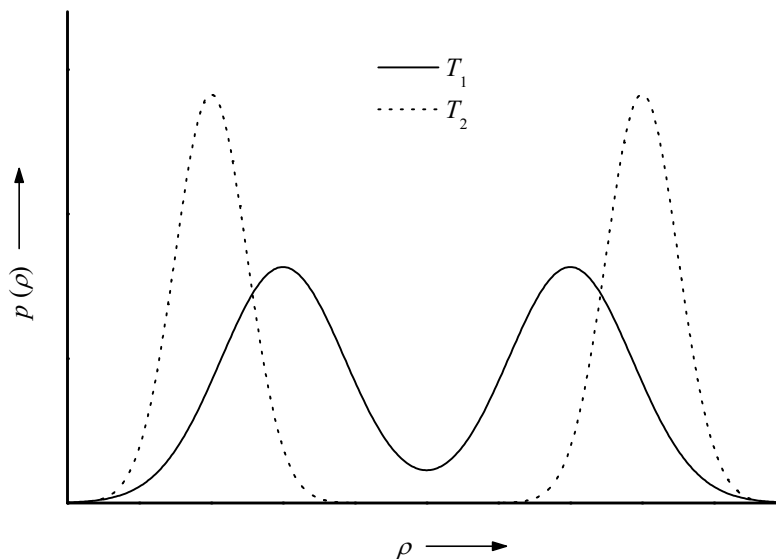


Figura 4.1: Probabilidade de medida da densidade do sistema numa simulação multicanónica para dois valores da temperatura, com $T_1 > T_2$.

quena. Na figura 4.1 está representada esquematicamente a densidade de probabilidade para uma temperatura $T_2 < T_1$. Neste caso, há uma grande barreira de energia livre e o sistema fica retido num dos mínimos, sem poder aceder ao outro. O problema torna-se mais profundo para sistemas maiores. Uma solução é usar o método multicanónico. Afortunadamente, não é sequer preciso proceder ao habitual processo de construção da distribuição estendida. Começando a construção do diagrama de fase perto do ponto crítico, o método dos histogramas aplicado aos dados de uma simulação a uma temperatura mais alta pode ser usado para obter uma estimativa da densidade de estados e assim obter os pesos para a simulação multicanónica a realizar à temperatura mais baixa.

Este método é especialmente adequado para estudos de tamanho finito das propriedades críticas [81]. A temperaturas subcríticas, o método, em relação ao de ensemble de Gibbs, apresenta uma complexidade acrescida, mas permite obter resultados potencialmente mais exactos [82].

Uma técnica relacionada para obter a coexistência líquido–vapor foi usada por Errington [75]. A forma como foi estimada uma distribuição de probabilidade $p(N)$, através de um método de matriz de transição, foi descrita na secção anterior. Para cada temperatura simulada, o potencial químico de coexistência foi calculado aplicando o método dos histogramas de Ferrenberg e Swendsen. A extrapolação para outras temperaturas, calculando apenas probabilidades de transição entre macroestados, exigiria a definição de macroestados (U, N) e a diagonalização de uma matriz de maior dimensão. O método aplicado de facto foi uma combinação com técnicas de estatística de estados visitados que permitiram determinar a distribuição de probabilidade dos valores da energia, para um dado número de partículas.

4.4.3 Coexistência sólido–fluido

O estudo da coexistência de fases apresenta dificuldades acrescidas quando uma das fases é a sólida. Os métodos que dependem da inserção de partículas falham, por definição, para redes sem defeitos. A integração de Gibbs–Duhem pode ser utilizada, embora seja necessário partir de um ponto exacto da curva de coexistência obtido por um outro método.

Os métodos de integração termodinâmica, devido à histerese e à energia livre da interface, não dão resultados correctos quando se tenta obter a diferença de energias livres transformando continuamente uma fase na outra, tornando necessária a determinação independente de valores de energia livre absoluta para cada uma das fases. Grochola [83] propôs um método de três etapas de integração- λ que permite calcular directamente a diferença de energia livre. Partindo do líquido, o potencial intermolecular é inicialmente reduzido, após o que as moléculas são progressivamente atraídas para a proximidade das posições da rede cristalina, através da inserção de poços de potencial gaussianos. Na última etapa, estes poços são desligados à medida que o potencial intermolecular volta para os valores iniciais. Um problema associado a este método é que a transformação nem sempre é irreversível e pode ser necessário um trabalho considerável de tentativa e erro para encontrar parâmetros correctos da transformação [84, 85].

A utilização de simulações no ensemble macrocanónico com amostragem multicanónica depara-se com outro tipo de dificuldade: a necessariamente frequente transformação de uma fase em outra implica uma reestruturação extremamente lenta e vulnerável a “armadilhas ergódicas” [58].

Mastny e de Pablo [86] estudaram a coexistência sólido–líquido através de um algoritmo de Wang–Landau modificado. As duas superfícies da densidade de estados das duas fases, representadas no espaço (U, V) , foram ajustadas uma à outra a partir dos seus valores na zona desse espaço onde são observados estados correspondentes a ambas as fases. No entanto, foi argumentado por outros autores [87] que a validade do método é questionável porque as duas fases visitam zonas fundamentalmente distintas do espaço de configurações, e que, para fazer a ligação entre as duas secções da densidade de estados, seria necessário ligar as fases através de um percurso reversível.

Generalizando técnicas previamente desenvolvidas para calcular diferenças de energia livre entre duas fases cristalinas [88, 89], Wilding e Bruce [27] propuseram um método, a que chamaram *Monte Carlo phase switch*, em que uma mesma simulação visita as zonas do espaço de configurações associadas a uma fase sólida e a uma fase fluida, através de um processo de “salto” entre pontos das duas regiões, sem nunca visitar configurações com as duas fases presentes em simultâneo. É introduzida uma energia de interacção entre as partículas e uma rede, desordenada num caso e cristalina noutra, associada a uma amostragem particular das configurações, que permite transições entre o sistema ligado à rede ordenada e o ligado à

rede desordenada. Estas configurações funcionam como portas de entrada de uma fase para a outra, tornando possível que o sistema transite de uma fase fluida para uma fase cristalina. Durante a simulação, as transições que conduzem o sistema para estas configurações são favorecidas. A diferença de energia livre entre as duas fases pode assim ser obtida e as condições de coexistência determinadas.

Capítulo 5

Coexistência sólido–fluido do modelo de Lennard-Jones

5.1 Introdução

O potencial de interacção de Lennard-Jones [90],

$$\mathcal{U}(r_{jk}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{jk}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{jk}} \right)^6 \right], \quad (5.1)$$

tem um importante papel na física estatística. Para além de descrever a interacção de partículas em sistemas de gases raros [91, 92], através da selecção de valores apropriados para os parâmetros ϵ e σ ¹, é incorporado em vários potenciais de interacção usados para modelar uma ampla gama de materiais reais [94–98]. Além disso, os resultados numéricos para o fluido de Lennard-Jones são frequentemente comparados com os obtidos por teorias do estado líquido [99–102], permitindo assim testar as aproximações por elas introduzidas.

O termo atractivo do potencial de Lennard-Jones é um termo de van der Waals e a sua origem pode ser explicada de uma forma simplificada [103]. Apesar de se considerar que a distribuição média de carga de um átomo de um gás raro é simétrica, em cada instante pode existir um momento dipolar \mathbf{p}_j associado a um átomo j , que cria um campo eléctrico que, à distância r_{jk} , tem um valor proporcional a $p_j r_{jk}^{-3}$. O momento dipolar eléctrico induzido no átomo k é proporcional a este campo, e como a energia de interacção entre os dois dipolos é proporcional a $p_j p_k r_{jk}^{-3}$, a energia atractiva varia com a distância segundo

$$\mathcal{U}_{\text{atr}}(r_{jk}) \sim \frac{p_j^2}{r_{jk}^6}. \quad (5.2)$$

¹Os parâmetros podem ser ajustados para aproximar a equação de estado de outros líquidos simples [93].

Como depende de p_j^2 , a média temporal desta quantidade não é nula, ao contrário da média temporal de p_j . Este é o termo da interacção atractiva predominante, mas uma descrição mais exaustiva pode ser feita com a inclusão de termos de interacção dipolo–quadripolo (r^{-8}), quadripolo–quadripolo (r^{-10}), etc. Para distâncias pequenas, o efeito de repulsão entre as nuvens electrónicas dos átomos é muito mais forte que o pequeno termo de atracção. A determinação do termo de repulsão é mais difícil; uma variação com uma função exponencial decrescente com a distância é uma forma mais correcta de o representar que o tradicional uso de uma variação com r^{-n} , com n compreendido entre 9 e 15, mas as razões de conveniência matemática quase sempre prevalecem.

O ajuste do potencial faz-se apenas através da alteração de ϵ e σ , e não há necessidade de repetir o estudo das propriedades do modelo para cada caso particular, basta fazê-lo para um dado par de valores dos parâmetros. As grandezas expressas em unidades reduzidas, universalmente usadas em simulações envolvendo o potencial de Lennard-Jones, são identificadas por um asterisco e definidas por

$$r^* = \frac{r}{\sigma}, \quad (5.3a)$$

$$\rho^* = \frac{\rho}{\sigma^3}, \quad (5.3b)$$

$$U^* = \frac{U}{\epsilon}, \quad (5.3c)$$

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}, \quad (5.3d)$$

$$P^* = \frac{P \sigma^3}{\epsilon}. \quad (5.3e)$$

É fácil de constatar que a forma escolhida para as grandezas reduzidas é aquela que mais simplifica os cálculos numéricos. O gráfico de $\mathcal{U}^*(r^*)$ está representado na figura 5.1. Pela condição da anulação da derivada, verifica-se que o mínimo do potencial reduzido toma um valor de -1 , para $r^* = 2^{1/6}$.

Há muitos resultados disponíveis para as propriedades da coexistência líquido–vapor do modelo de Lennard-Jones não truncado. Além de métodos de Monte Carlo mais tradicionais [104–106], foram sucessivamente aplicadas ao seu estudo diversas técnicas numéricas mais recentes, tais como o método do ensemble de Gibbs [24, 77], a integração de Gibbs–Duhem [25, 26] e as simulações de Monte Carlo macrocanónicas associadas às técnicas de reponderação de Ferrenberg e Swendsen [107–110]. Potoff e Panagiotopoulos [107] usaram também o método de Monte Carlo multicanónico no seu estudo da coexistência, para os valores mais baixos da temperatura.

As estimativas mais fiáveis das propriedades do ponto crítico [107–111] são as obtidas por meio de estudos de escalonamento de tamanho finito; para um resumo dos valores obti-

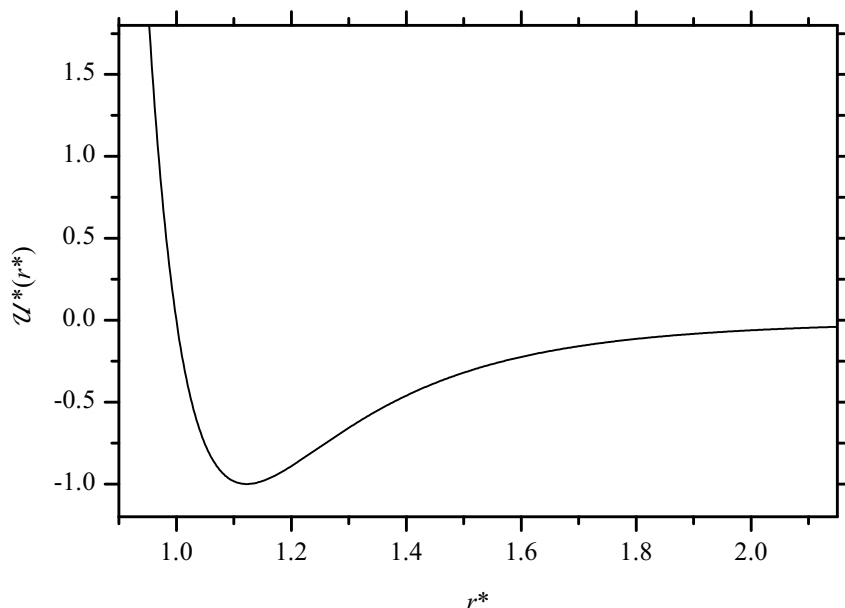


Figura 5.1: Potencial de Lennard-Jones em função da distância.

dos recentemente, ver a referência [109] e para uma perspectiva de como o truncamento do potencial e a escolha do raio de corte afetam a sua localização, consultar a referência [110]. Com exceção de Caillol [111], que usa condições fronteira hipersféricas e obtém um valor concordante para a densidade, mas uma estimativa para a temperatura um por cento superior ao valor típico dos outros estudos, os valores da densidade e da temperatura críticas obtidos nos trabalhos referidos não se afastam entre si mais do que meio por cento. Nas representações gráficas do diagrama de fase que são apresentadas neste capítulo, usa-se os valores de Potoff e Panagiotopoulos [108]: $T_c^* = 1.3120 \pm 0.0007$, $\rho_c^* = 0.316 \pm 0.001$ e $P_c^* = 0.1279 \pm 0.0006$.

As propriedades de coexistência sólido–fluido do modelo LJ são comparativamente muito menos estudadas. Após o primeiro trabalho numérico de Hansen e Verlet [106], em 1969, apenas em 1995 um estudo compreensivo do diagrama de fase foi realizado, usando o método de integração de Gibbs–Duhem, por Agrawal e Kofke [30]. Nesse trabalho, a linha de sublimação foi estudada pela primeira vez. Determinações anteriores da coexistência sólido–líquido e das propriedades do ponto triplo estudaram com inferior pormenor o diagrama de fase [112–114] ou basearam-se em métodos com conhecidas fragilidades [115].

Neste capítulo, são estudadas as propriedades de coexistência do modelo de Lennard-Jones, incluindo as propriedades de sublimação, através do cálculo de energias livres absolutas. Os resultados são comparados com os publicados por Agrawal e Kofke, proporcionando assim uma avaliação independente dos seus resultados. Para além disso, são apresentados

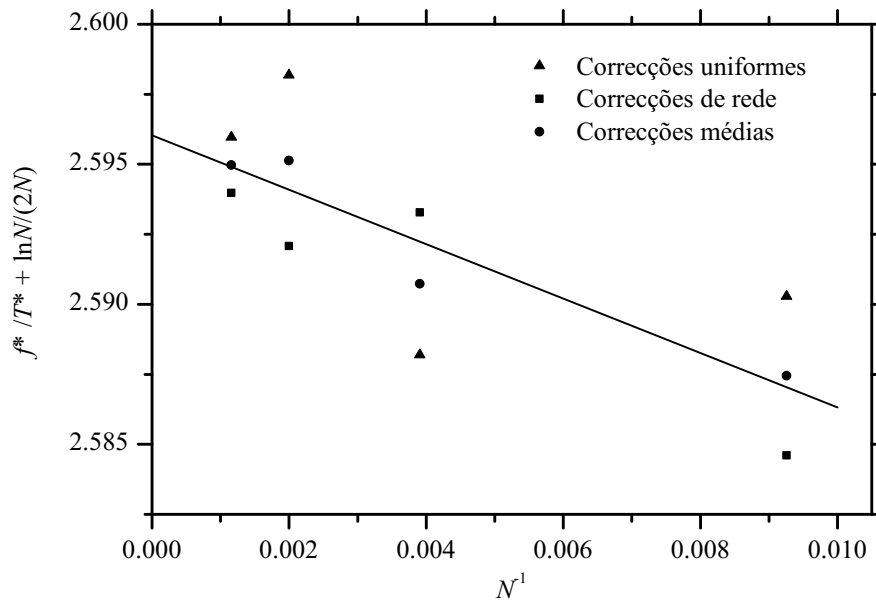


Figura 5.2: Estudo de tamanho finito para a fase sólida a $T^* = 2.00$ e $\rho^* = 1.28$.

valores absolutos da energia livre de Helmholtz ao longo das linhas de coexistência sólido–fluido. Começa-se por calcular valores absolutos de F num número limitado de estados termodinâmicos de referência. A energia livre dos estados sólidos de referência é calculada relativamente ao cristal de Einstein. Os efeitos de tamanho finito são estudados e são obtidas estimativas para o limite do sistema de tamanho infinito. Para os estados de referência da fase fluida, é considerada uma densidade suficientemente pequena para que possa ser usada a expansão virial até à quinta ordem. A diferença de energia livre de um estado termodinâmico arbitrário em relação a um dado estado de referência é calculada usando o método de extrapolação em temperatura e densidade, baseado na generalização do método dos histogramas múltiplos, apresentado no capítulo 3 e que combina resultados de diversas simulações de Monte Carlo no ensemble canónico para obter diferenças em energia livre relativamente a uma dessas simulações.

5.2 Valores absolutos de energia livre dos estados de referência

Para obter os valores absolutos da energia livre dos estados sólidos de referência foi usado o método do sólido de Einstein. Foram feitas aproximadamente 20 simulações com centro de massa fixo para diferentes valores de λ . Confirmou-se que um aumento do número de simulações incluídas nos cálculos não alteraria os resultados obtidos para a diferença de energia livre entre o sólido de Lennard-Jones e o limite do sólido harmónico.

Tabela 5.1: Energia livre de Helmholtz por partícula dos estados sólidos de referência.

T_S^*	ρ_{ref}^*	f^*
4.00	1.389	18.454
3.00	1.347	12.099
2.00	1.280	5.192
1.15	1.090	-1.930
0.70	1.045	-4.250
0.70	0.960	-4.373

Para estudar os efeitos de tamanho finito, foram obtidos resultados para sistemas de 108, 256, 500 e 864 partículas. Na figura 5.2, está representada a quantidade $f^*/T^* + \ln(N)/(2N)$ em função de $1/N$, para sistemas a uma temperatura reduzida de 2.00 e uma densidade reduzida de 1.28. A partir da intersecção da recta de regressão com o eixo vertical, é obtida uma estimativa para a energia livre do sistema de tamanho infinito. Foram adicionadas correcções de longo alcance para levar em conta a energia de interacção entre uma dada partícula e todas as partículas que se encontram a uma distância dela superior ao raio de corte, que foi sempre igual a metade do lado do sistema. Duas aproximações limite foram consideradas para a distribuição espacial dessas partículas: os locais da rede fcc e a distribuição uniforme utilizada habitualmente para a simulação de fluidos. A verdadeira correcção deverá ser um valor intermédio entre os calculados por estes dois métodos. Na figura 5.2, os quadrados são os resultados para o caso da distribuição uniforme, os triângulos são os resultados para a rede fcc perfeita e os círculos representam a média entre os casos limite; a falta de regularidade da diferença entre os dois casos limite, que umas vezes é positiva e outras negativa, deve-se à variabilidade da posição da superfície esférica centrada num ponto da rede e com raio igual a r_c em relação aos pontos da rede fcc próximos. A recta de regressão obtida no caso em que se usa as correcções médias está representada na figura. Deve ser realçado que as três estimativas para a intercepção com o eixo vertical que resultariam das diferentes escolhas para as correcções de longo alcance se encontram dentro de um intervalo de largura inferior a 0.001. Um comportamento semelhante foi observado para os outros estados sólidos de referência, pelo que o valor médio das correcções de longo alcance foi usado para obter todas as estimativas da energia livre do sistema infinito que são apresentadas na Tabela 5.1.

A energia livre absoluta da fase fluida foi calculada para um estado de densidade reduzida 0.10 e temperatura reduzida 2.00, a partir da expansão virial até à quinta ordem, usando os coeficientes de virial calculados por Barker *et al.* [116]. Verificou-se que as extrapolações de energia livre para densidades próximas desse ponto termodinâmicos se revelaram em muito bom acordo com as previsões da expansão virial e ligeiramente diferentes dos valores

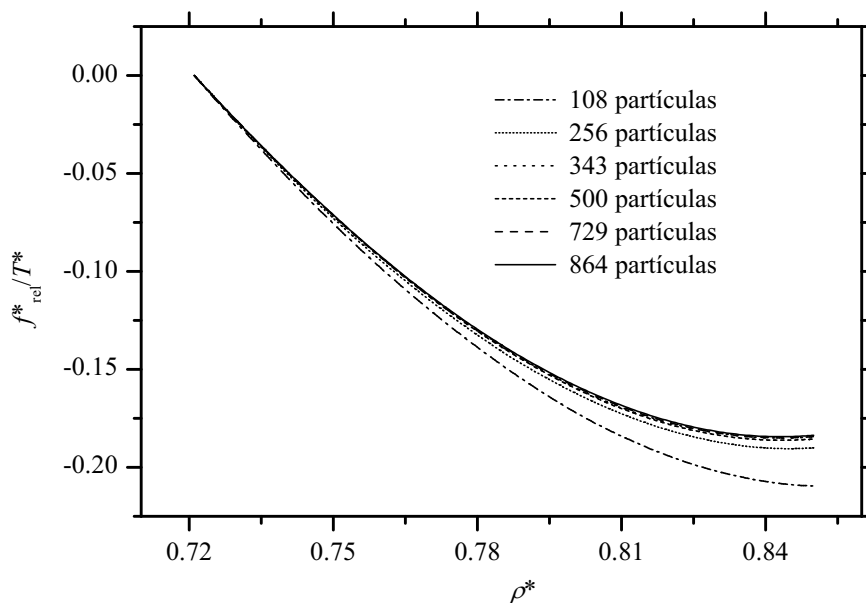


Figura 5.3: Energias livres relativas calculadas para o fluido a $T^* = 0.70$.

calculados pela equação de estado de Johnson *et al.* [117], pelo que foi usada a estimativa $f^* = -6.848$ obtida pela expansão virial para a energia livre de Helmholtz do estado de referência, em vez do valor -6.843 dado pela equação de estado referida.

5.3 Extrapolações em densidade e temperatura

Tendo sido determinadas as energias livres absolutas dos estados sólidos e líquidos de referência, o método exposto no capítulo 3 foi usado para calcular as diferenças de energia livre entre estes e outros pontos termodinâmicos. Foram combinados pares de simulações com densidades vizinhas numa dada série (à mesma temperatura) para obter as diferenças de energia livre entre os estados em que foram realizadas simulações. Para calcular a energia a temperaturas diferentes da temperatura de simulação (tanto mais altas como mais baixas), combinou-se várias simulações da série. Para assegurar a fiabilidade das extrapolações, foi necessário, à medida que as diferenças de temperatura aumentavam, combinar até 10 simulações com as densidades mais próximas do ponto termodinâmico que se pretendia estudar. Como resultado final destes cálculos, foi obtida a dependência com o volume da energia livre de Helmholtz acima e abaixo da temperatura de simulação.

Para cada uma das temperaturas de simulação são necessárias duas séries de simulações, uma para a fase fluida e outra para a fase sólida. As simulações do sólido foram iniciadas a partir de uma rede fcc perfeita e as simulações do fluido a partir de uma configuração inicial aleatória. Para os resultados do fluido, foram incluídas correcções de longo alcance padro-

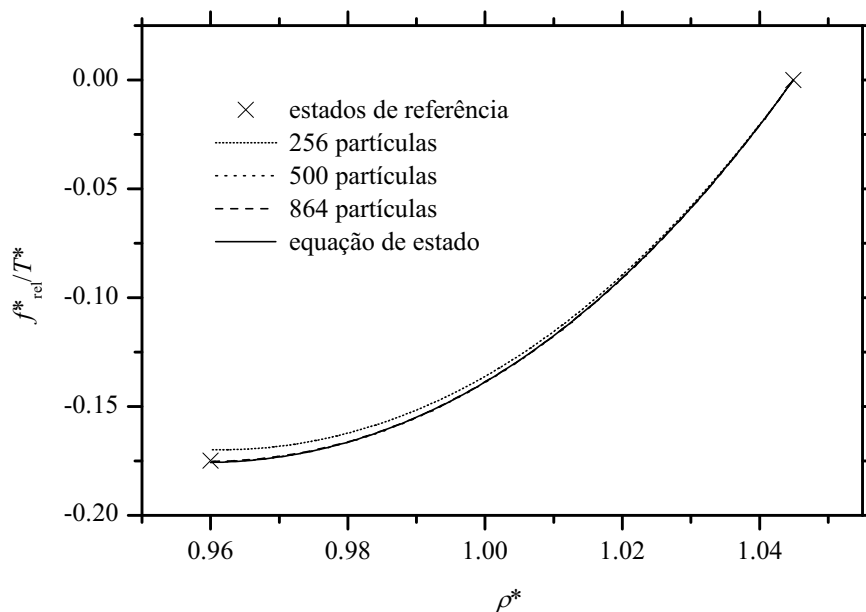


Figura 5.4: Energias livres relativas calculadas para o sólido a $T^* = 0.70$.

nizadas. Para as simulações do sólido, verificou-se que os valores calculados das diferenças de energia livre não são significativamente afectados pela escolha do tipo de correcções de longo alcance; assim como no cálculo dos estados sólidos de referência, usou-se a média dos dois casos limite. A dependência com o tamanho do sistema das extrapolações de energia livre foi estudada tanto para as séries de simulações da fase sólida como para as séries de simulações da fase fluida.

Na figura 5.3, são mostrados os resultados das extrapolações de energia livre da fase fluida, a uma temperatura reduzida de 0.70, para densidades entre 0.72 e 0.85. O estado termodinâmico correspondente à maior destas densidades encontra-se muito perto do ponto triplo. As curvas obtidas para diferentes tamanhos do sistema são representadas. Observa-se que para números de partículas iguais ou maiores que 343, as curvas estão muito próximas (as diferenças verticais são menores que 0.002) e os efeitos de tamanho finito são inferiores ao erro estatístico das estimativas de energia livre.

As extrapolações da energia livre de Helmholtz para a fase sólida a uma temperatura igual a 0.70 estão representadas na figura 5.4. As extrapolações foram feitas em relação à densidade $\rho^* = 1.045$, onde foi realizado um cálculo da energia livre absoluta. Para testar a exactidão da extrapolação, foi também calculado o valor da energia livre absoluta a uma densidade igual a 0.96 (perto do ponto triplo). Constata-se no gráfico que, para sistemas de 500 e 864 partículas, as extrapolações concordam muito bem com os cálculos de valor absoluto (as diferenças são inferiores a 0.001). Além disso, confirmou-se também o acordo destes resultados com a equação de estado para a fase sólida dada por van der Hoef [118],

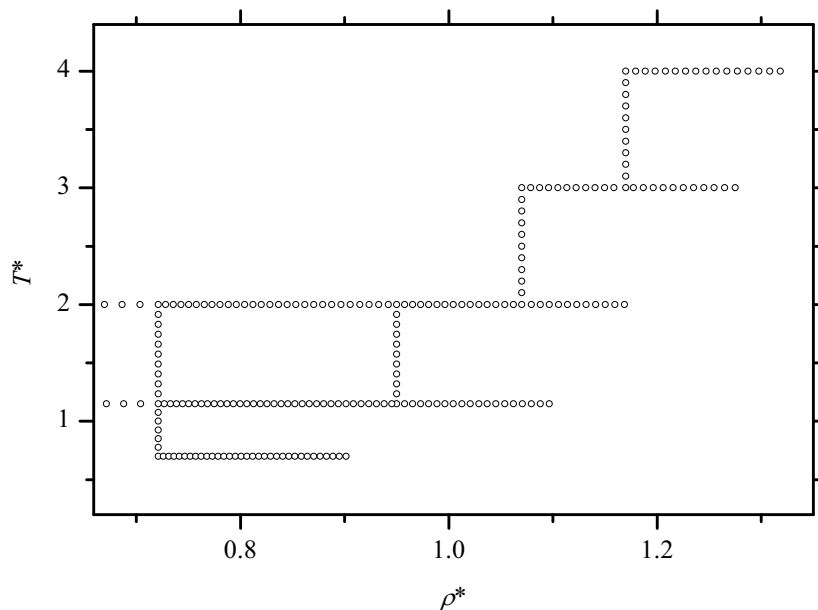


Figura 5.5: Localização no plano temperatura–densidade das simulações NVT de 500 partículas da fase fluida. Nem todas as simulações estão representadas, como é explicado no texto.

que se baseia em simulações com 2048 partículas. Testes similares dos efeitos de tamanho finito foram realizados a temperaturas mais elevadas e as diferenças entre os resultados das simulações com 500 e 864 partículas, em termos de f^*/T^* , revelaram-se sempre iguais ou inferiores às indicadas acima.

Com base nestes estudos dos efeitos de tamanho finito, concluiu-se que, para sistemas de 500 partículas, as correcções de tamanho finito seriam suficientemente pequenas e comparáveis com o erro estatístico característico deste trabalho. Os primeiros 3×10^4 passos de Monte Carlo por partícula (MCS/N) foram desprezados para se alcançar o equilíbrio. O número total de MCS/N usados para a recolha de dados (que se fez de 10 em 10 MCS/N) foi igual a 10^5 .

As séries de simulações feitas para a fase fluida, a temperaturas reduzidas iguais a 0.70, 1.15, 2.00, 3.00 e 4.00 estão representadas na figura 5.5. Cada círculo corresponde a uma simulação de um sistema com 500 partículas. Não são mostradas na figura as 50 simulações feitas a $T^* = 2.00$ e densidades entre $\rho^* = 0.10$ e $\rho^* = 0.67$, usadas para obter a diferença de energia livre em relação ao estado fluido de referência para o qual o valor absoluto da energia livre era conhecido. Como foi usado este único estado de referência, foi necessário realizar séries adicionais de simulações, a uma densidade fixa e a temperaturas intermédias, ligando as cinco séries principais. As simulações efectuadas entre as temperaturas $T^* = 1.15$ e $T^* = 2.00$ e as densidades $\rho^* = 0.72$ e $\rho^* = 0.95$ permitiram estabelecer um circuito

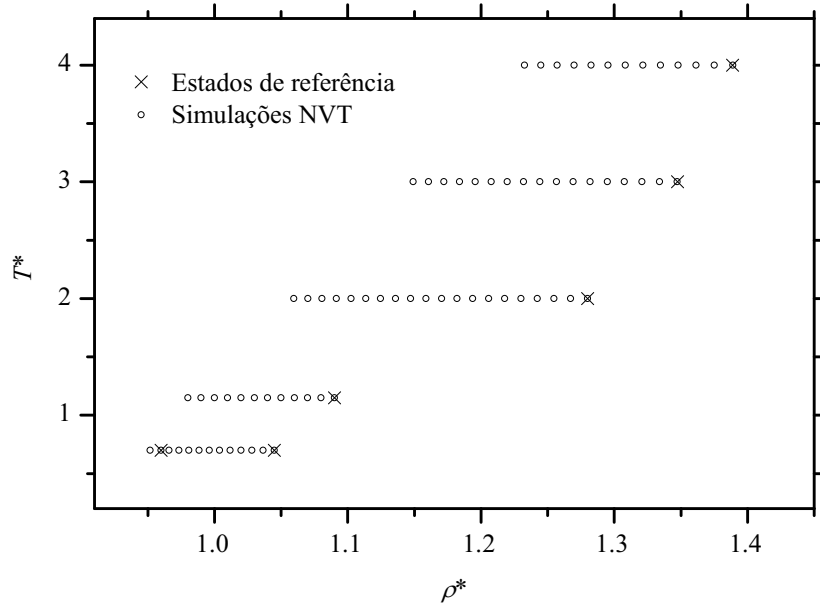


Figura 5.6: Localização no plano temperatura–densidade das simulações NVT de 500 partículas da fase sólida. Os pontos onde foram realizados cálculos de energia livre absoluta também estão indicados.

fechado, que foi usado para confirmar a correcção das extrapolações. Também não estão indicadas na figura 64 simulações a $T^* = 1.15$ e a densidades entre $\rho^* = 0.05$ e $\rho^* = 0.67$ que foram usadas para calcular as propriedades da coexistência líquido–vapor.

5.4 Diagrama de fase

A partir do conhecimento da dependência com o volume específico da energia livre de Helmholtz, tanto para a fase sólida como para a fase fluida, foi possível, por meio da construção da dupla tangente, estudar a coexistência de fases para temperaturas reduzidas entre $T^* = 0.55$ e $T^* = 4.80$. No estudo da coexistência vapor–sólido e da coexistência líquido–vapor até $T^* = 0.85$, usou-se a equação de estado de Johnson *et al.* [117] para calcular o muito pequeno valor da energia livre de excesso do vapor.

Nas tabelas 5.2, 5.3 e 5.4, respectivamente, são apresentados, para algumas temperaturas seleccionadas, os resultados obtidos para as linhas de coexistência sólido–fluido, sólido–vapor e líquido–vapor da pressão e das densidades, energias potenciais por partícula e energias livres de Helmholtz por partícula das fases coexistentes.

Para melhor compreender como o uso de sistemas finitos afecta os resultados, deslocou-se verticalmente a linha de energia livre da fase sólida relativamente à linha do fluido e observou-se o quanto as propriedades de coexistência mudariam. Adicionando ou subtraindo

Tabela 5.2: Valores de coexistência sólido–fluido da densidade, energia potencial por partícula e energia livre por partícula. Os valores da primeira linha são os do ponto triplo.

T^*	P^*	Sólido			Fluido		
		ρ^*	u^*	f^*	ρ^*	u^*	f^*
0.692	0.001	0.962	-7.26	-4.41	0.847	-6.14	-4.41
0.850	1.95	0.986	-7.19	-3.74	0.890	-6.19	-3.95
1.000	4.00	1.009	-7.10	-3.06	0.922	-6.15	-3.43
1.150	6.21	1.031	-6.98	-2.35	0.950	-6.04	-2.86
1.300	8.56	1.052	-6.83	-1.60	0.975	-5.90	-2.25
1.500	11.9	1.077	-6.44	-0.57	1.004	-5.47	-1.37
1.750	16.3	1.108	-6.21	0.80	1.037	-5.28	-0.21
2.000	21.1	1.137	-5.86	2.23	1.067	-4.85	1.02
2.250	26.0	1.163	-5.37	3.70	1.094	-4.39	2.31
2.500	31.2	1.187	-4.87	5.23	1.119	-3.89	3.63
2.750	36.6	1.209	-4.45	6.77	1.142	-3.31	5.00
3.000	42.1	1.231	-3.92	8.35	1.164	-2.72	6.39
3.250	47.9	1.251	-3.38	9.97	1.185	-2.11	7.82
3.500	53.7	1.270	-2.78	11.6	1.203	-1.44	9.27
3.750	59.8	1.288	-2.20	13.3	1.222	-0.83	10.7
4.000	66.0	1.306	-1.58	14.9	1.239	-0.18	12.2
4.250	72.3	1.322	-0.93	16.7	1.256	0.50	13.8
4.500	78.7	1.338	-0.35	18.4	1.272	1.11	15.3

Tabela 5.3: Valores de coexistência sólido–gás da densidade, energia potencial por partícula e energia livre por partícula. Os valores da primeira linha são os do ponto triplo.

T^*	$10^3 P^*$	Sólido			Vapor		
		ρ^*	u^*	f^*	$10^3 \rho^*$	$10^3 u^*$	f^*
0.692	1.21	0.962	-7.26	-4.406	1.78	-21.8	-5.085
0.670	0.826	0.968	-7.32	-4.498	1.25	-15.7	-5.158
0.650	0.569	0.973	-7.38	-4.583	0.88	-11.5	-5.226
0.630	0.383	0.978	-7.43	-4.670	0.61	-8.20	-5.295
0.610	0.251	0.983	-7.48	-4.758	0.414	-5.72	-5.365
0.590	0.160	0.988	-7.53	-4.848	0.272	-3.89	-5.436
0.570	0.098	0.992	-7.57	-4.940	0.173	-2.57	-5.508
0.550	0.058	0.996	-7.61	-5.033	0.106	-1.64	-5.582

Tabela 5.4: Valores de coexistência líquido-vapor da densidade, energia potencial por partícula e energia livre por partícula. Os valores da primeira linha são os do ponto triplo.

T^*	$10^3 P^*$	Líquido			Vapor		
		ρ^*	u^*	f^*	$10^3 \rho^*$	u^*	f^*
0.692	1.21	0.847	-6.14	-4.407	1.78	-0.022	-5.085
0.700	1.36	0.844	-6.11	-4.387	1.96	-0.024	-5.072
0.800	4.60	0.800	-5.72	-4.167	6.05	-0.066	-4.924
0.900	11.7	0.753	-5.32	-3.999	14.1	-0.140	-4.803
1.000	24.7	0.703	-4.91	-3.876	29.1	-0.270	-4.691
1.100	45.6	0.644	-4.45	-3.800	54.2	-0.482	-4.571
1.200	76.5	0.572	-3.92	-3.776	97.6	-0.817	-4.426

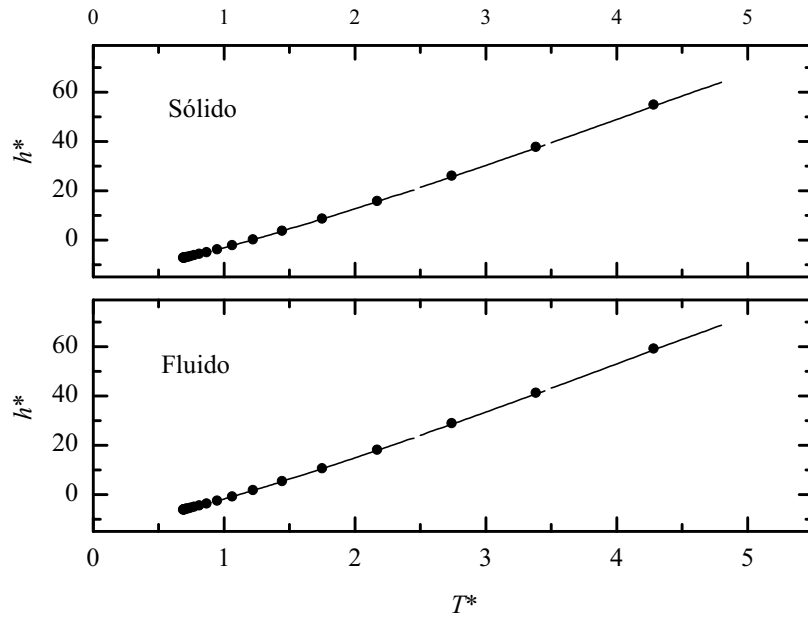


Figura 5.7: Entalpias de coexistência, por partícula, para as fases sólida e fluida, em função da temperatura. As linhas foram calculadas neste trabalho e os círculos são os resultados de Agrawal e Kofke.

a f^*/T^* um valor de 2×10^{-3} , próximo da incerteza expectável dados os resultados anteriores, altera-se em menos que 10^{-3} as densidades de coexistência do sólido e do fluido, enquanto que as densidades de coexistência do sólido com o vapor ficam praticamente inalteradas. Os valores de f^*/T^* de coexistência do fluido e do sólido mudam menos que 10^{-2} . Uma alteração igual ao valor do desvio é observada nas energias livres de coexistência do sólido e do vapor.

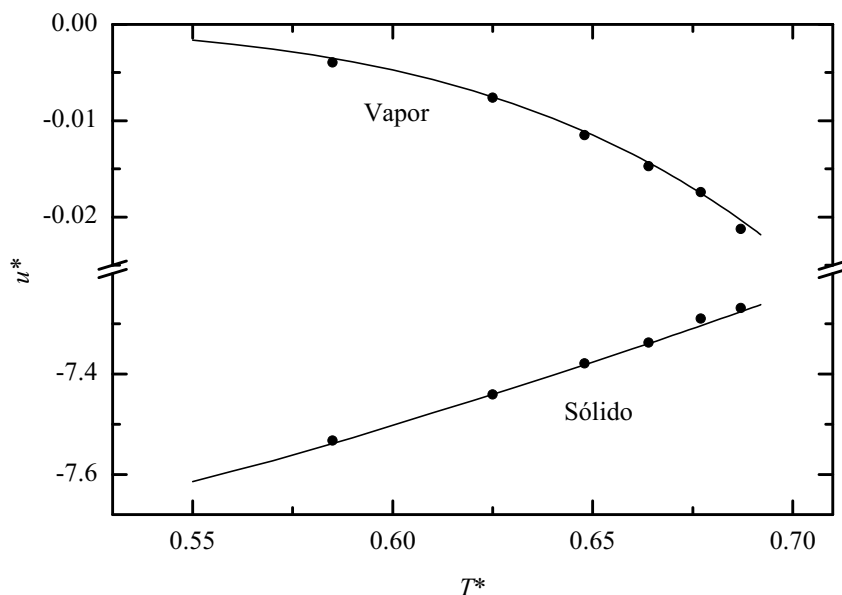


Figura 5.8: Energias potenciais de coexistência, por partícula, para o sólido e o vapor, em função da temperatura. As linhas foram calculadas neste trabalho e os círculos são os resultados de Agrawal e Kofke.

Na figura 5.7, são comparados os resultados obtidos neste trabalho para as entalpias de coexistência do sólido e do fluido com os resultados apresentados por Agrawal e Kofke. Na figura 5.8, é feita a comparação dos resultados da referência citada com os valores calculados das energias potenciais, por partícula, para o sólido e o vapor em coexistência.

Os valores para as pressões de coexistência sólido–fluido, sólido–gás e líquido–gás calculados neste trabalho correspondem às linhas da figura 5.9, enquanto que os círculos são os resultados da integração de Gibbs–Duhem realizada por Kofke [26] para a coexistência líquido–vapor e por Agrawal e Kofke [30] para a coexistência sólido–fluido. O símbolo \times assinala a estimativa do ponto crítico calculada por Potoff e Panagiotopoulos [108]. As interrupções nas linhas indicam a separação entre zonas onde diferentes séries de simulações foram usadas para as interpolações. A intercepção das linhas deste gráfico marca as estimativas para a pressão e temperatura do ponto triplo: $P_{\text{pt}}^* = 1.21 \times 10^{-3}$ e $T_{\text{pt}}^* = 0.692$.

A partir da projecção no plano temperatura–densidade do diagrama de fase (figura 5.10), foram determinadas estimativas para a temperatura e densidades das diferentes fases no ponto triplo. A intercepção das linhas de densidade do vapor em coexistência com o líquido e com o sólido (ponto A) ocorre à temperatura $T_{\text{pt}}^* = 0.692$ e à densidade do vapor $\rho_{\text{v,pt}}^* = 1.78 \times 10^{-3}$. A partir da intercepção das linhas de densidade do líquido com o vapor e do fluido com o sólido, estima-se a mesma temperatura de coexistência e $\rho_{\text{l,pt}}^* = 0.847$. Finalmente, das linhas de densidade do sólido em coexistência com o vapor e com o líquido, obtém-se de novo o mesmo valor para T_{pt}^* e uma densidade do sólido dada por $\rho_{\text{s,pt}}^* = 0.962$. As propriedades do ponto triplo estão listadas na primeira linha das tabelas 5.2 a 5.4.

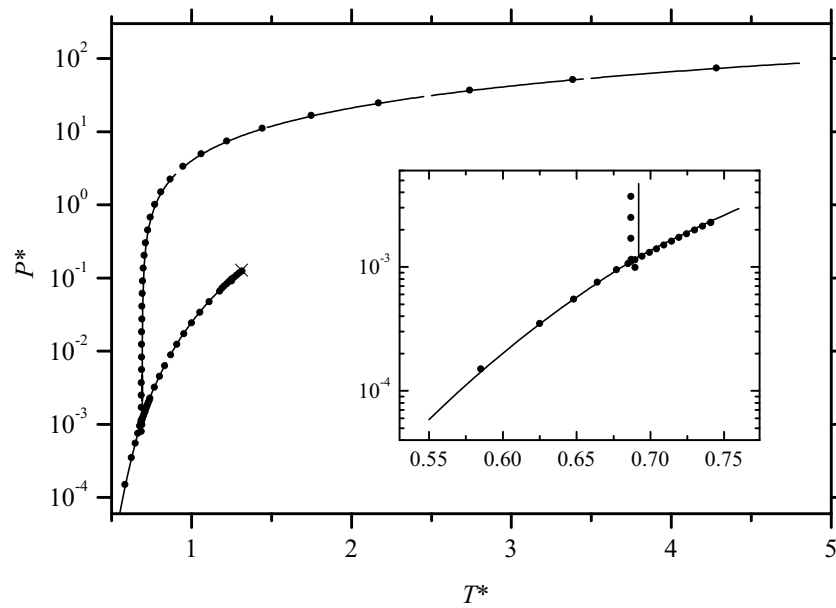


Figura 5.9: Pressões de coexistência em função da temperatura. As linhas foram calculadas neste trabalho e os círculos são os resultados de Kofke e Agrawal e Kofke. O ponto crítico está assinalado por \times .

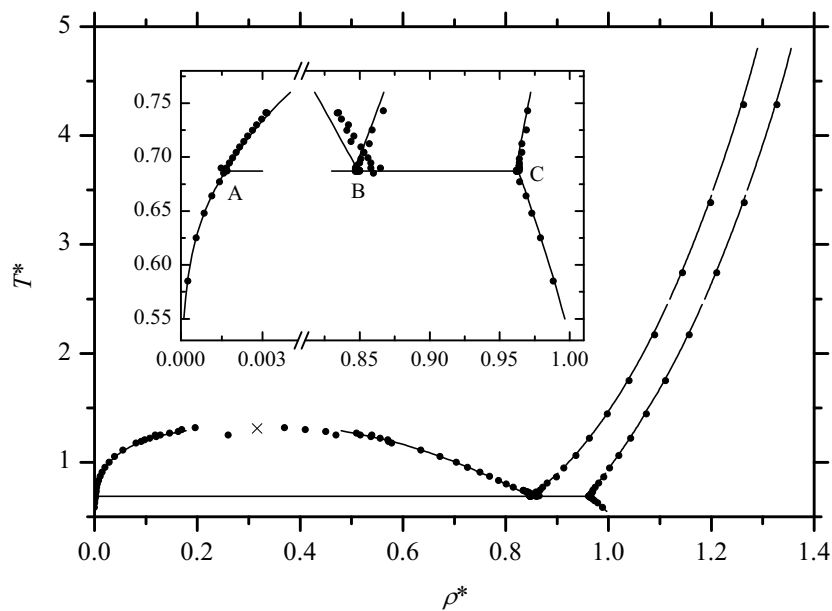


Figura 5.10: Diagrama de fase temperatura–densidade obtido neste trabalho (linhas) e por Kofke e Agrawal e Kofke (círculos). O ponto crítico está assinalado por \times .

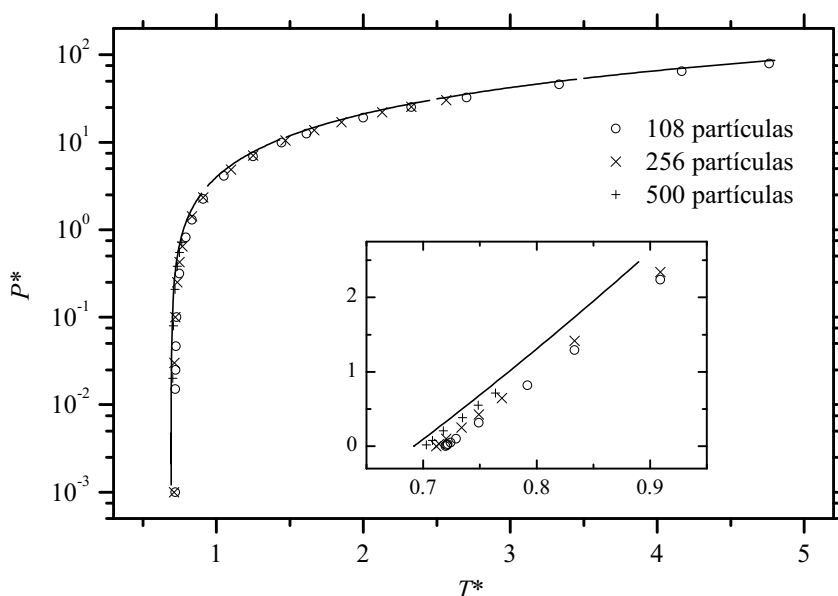


Figura 5.11: Pressão de coexistência sólido–fluido em função da temperatura calculadas na referência [87] para três tamanhos do sistema (símbolos) e neste trabalho (linha).

As últimas quatro figuras mostram uma grande proximidade entre as propriedades de coexistência calculadas neste trabalho e as obtidas, por um método independente, por Agrawal e Kofke. O ponto triplo obtido por estes autores é caracterizado por $T_{\text{pt}}^* = 0.687$, $P_{\text{pt}}^* = 1.1 \times 10^{-3}$, $\rho_{\text{v,pt}}^* = 1.86 \times 10^{-3}$, $\rho_{\text{l,pt}}^* = 0.850$, $\rho_{\text{s,pt}}^* = 0.963$. Uma outra confirmação é fornecida por van der Hoef [118] que usou simulações de dinâmica molecular em vários pontos termodinâmicos para determinar os parâmetros de uma equação de estado do sólido de Lennard-Jones aplicável a temperaturas entre 0.1 e 2.0 e a densidades entre 0.94 e 1.20. No seu trabalho, ele usa as propriedades do ponto triplo obtidas por Agrawal e Kofke, a equação de estado do fluido de Johnson *et al.* [117] e uma expansão virial do gás até ao terceiro coeficiente para obter uma energia livre absoluta de referência. A equação de estado é então usada, de novo em conjunto com a equação de estado de Johnson *et al.* para calcular as propriedades de coexistência sólido–fluido denso. Após a publicação dos resultados deste capítulo [119], van der Hoef [120], usando desta vez como referência o ponto triplo aqui estimado, calculou as propriedades de coexistência sólido–vapor com as diferenças em relação aos resultados da tabela 5.3 a serem inferiores a 0.3%.

McNeil-Watson e Wilding [87], expandindo um trabalho de Errington [121], estudaram a linha sólido–fluido do diagrama de fase do modelo de Lennard-Jones, usando o método de *phase switch Monte Carlo*, com sistemas de 108, 256 e 500 partículas. Os seus resultados para a pressão e densidades de coexistência são comparados com os deste trabalho nas figuras 5.11 e 5.12. As diferenças são significativas, embora se tornem menores com o aumento

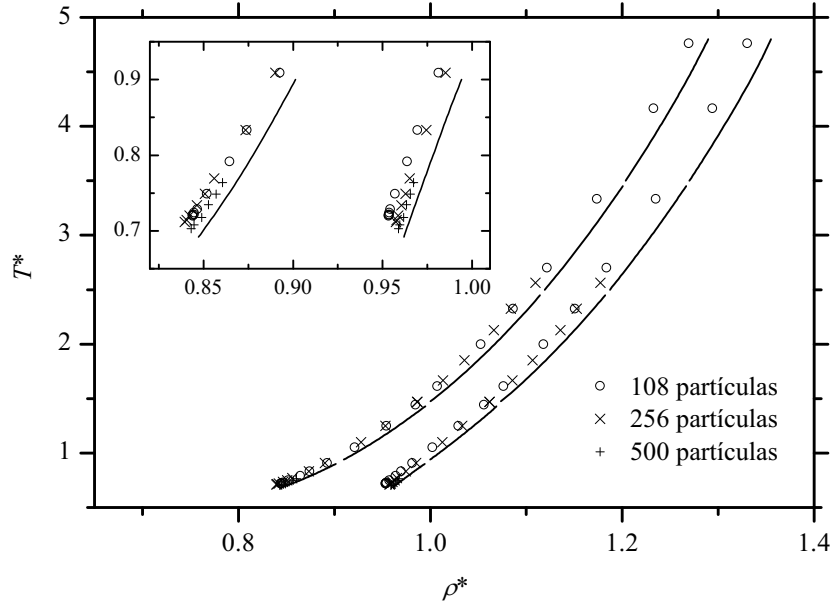


Figura 5.12: Densidades de coexistência sólido–fluido calculadas na referência [87] para três tamanhos do sistema (símbolos) e neste trabalho (linha).

do tamanho do sistema. Observa-se, em particular, com o aumento da temperatura, uma discrepância crescente entre os valores das densidades de coexistência.

Baidakov e Protsenko [122, 123] obtiveram resultados coincidentes com os apresentados neste trabalho para as propriedades do ponto triplo, mas não parecem ter publicado ainda pormenores sobre as suas simulações.

5.5 Conclusões

O diagrama de fase do modelo de Lennard-Jones foi estudado, para uma grande gama de temperaturas, aplicando o método apresentado no capítulo 3. Várias propriedades de coexistência sólido–fluido foram calculadas e comparadas com os resultados de Agrawal e Kofke. Os valores calculados para o ponto triplo são $T_{\text{pt}}^* = 0.692$, $P_{\text{pt}}^* = 1.21 \times 10^{-3}$, $\rho_{\text{v,pt}}^* = 1.78 \times 10^{-3}$, $\rho_{\text{l,pt}}^* = 0.847$, $\rho_{\text{s,pt}}^* = 0.962$.

O razoável acordo entre os resultados apresentados nesta tese e os obtidos por um método completamente independente reforça a confiança nos valores das propriedades de coexistência aqui calculados.

Capítulo 6

Diagrama de fase de altas temperaturas de um modelo do C₆₀

6.1 Introdução

Em 1985, ao proceder à vaporização de grafite por irradiação laser, Kroto *et al.* [124] observaram a formação de moléculas estáveis contendo 60 átomos de carbono. A estrutura que propuseram — correctamente — para a molécula foi a de um isocaedro truncado, com os átomos colocados nos 60 vértices, e contendo um número de 12 faces pentagonais e 20 faces hexagonais. A molécula foi baptizada com o nome de buckminsterfullereno. A investigação, por cientistas de várias áreas, das propriedades das moléculas de C₆₀ desenvolveu-se a um ritmo fortíssimo [125], especialmente após a descoberta [126], em 1990, de um método eficiente de as sintetizar.

As moléculas de C₆₀ têm uma forma quase esférica e rodam livremente, mesmo na fase sólida, quando esta se encontra a uma temperatura igual ou superior à temperatura ambiente. Estas características levaram Girifalco [96] a propor um potencial intermolecular analítico. Como a interacção entre os átomos de diferentes “folhas” de grafite é descrita, com sucesso, por um potencial de Lennard-Jones,

$$\mathcal{U}_{\text{LJ}}(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}, \quad (6.1)$$

Girifalco assumiu que a interacção entre duas moléculas C₆₀ pode ser calculada instantaneamente somando as energias potenciais devidas a todos os pares constituídos por um átomo de uma e por um átomo de outra molécula. Se elas são esféricas e rodam livremente, então o potencial efectivo entre um par de moléculas pode ser escrito apenas em função da distância entre as duas, integrando a energia de interacção entre superfícies esféricas com uma distribuição uniforme de átomos de carbono igual a $N_a/(4\pi a^2)$, sendo a o raio de cada esfera e N_a

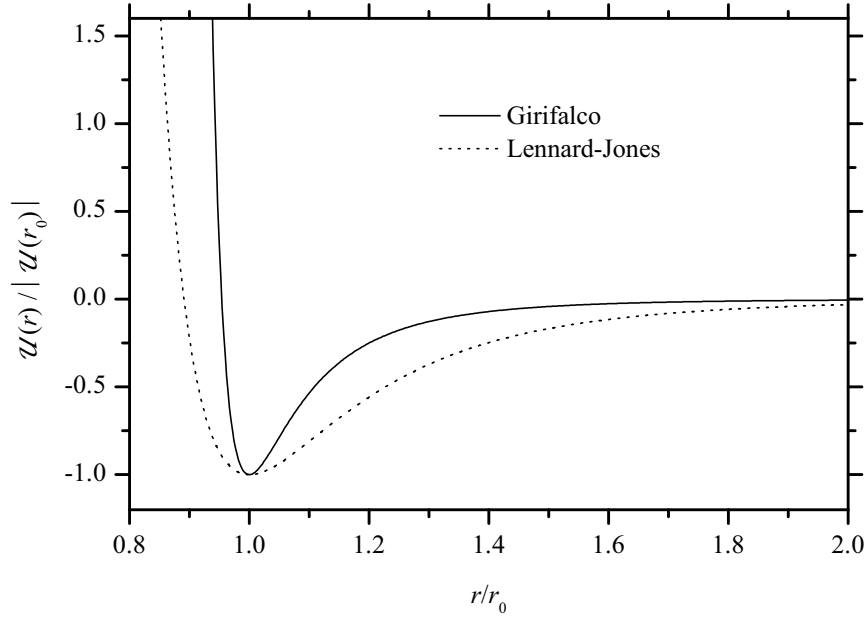


Figura 6.1: Potenciais normalizados de Lennard-Jones e de Girifalco.

o número de átomos em cada superfície esférica, 60 no caso do C₆₀. O resultado é

$$\mathcal{U}_G(r) = -\alpha \left[\frac{1}{s(s-1)^3} + \frac{1}{s(s+1)^3} - \frac{2}{s^4} \right] + \beta \left[\frac{1}{s(s-1)^9} + \frac{1}{s(s+1)^9} - \frac{2}{s^{10}} \right], \quad (6.2)$$

onde $s = r/(2a)$ e

$$\alpha = \frac{N_a^2 A}{12(2a)^6}, \quad (6.3a)$$

$$\beta = \frac{N_a^2 B}{90(2a)^{12}}. \quad (6.3b)$$

As constantes foram estimadas por Girifalco calculando a energia do cristal fcc usando interações de primeiros, segundos e terceiros vizinhos e ajustando os resultados aos dados experimentais para o calor de sublimação e a constante de rede.

Os gráficos das funções do potencial de Lennard-Jones e do potencial de Girifalco, normalizados de forma a que os dois mínimos coincidam, estão representados na figura 6.1. A subida de potencial com a diminuição da distância é muito mais abrupta no caso do modelo do potencial do C₆₀, devido ao tamanho da estrutura geométrica da molécula. Um outro aspecto importante é a maneira como o potencial de Girifalco se aproxima muito mais depressa de zero com o aumento da separação entre as moléculas. No contexto de um estudo teórico do diagrama de fase de misturas de colóides e polímeros, Gast *et al.* [127] concluíram que o alcance da parte atractiva do potencial é determinante na existência ou não de uma fase

líquida estável. A forma do potencial de Girifalco sugere que, ao contrário do que acontece nos outros sistemas moleculares [32], é possível que nunca aconteça uma separação entre duas fases fluidas de densidades diferentes do C_{60} .

Se, contudo, o líquido existir, as suas propriedades serão muito interessantes. Ashcroft [128], em 1991, previu que um eventual líquido de C_{60} teria factores de estrutura estáticos notavelmente diferentes dos de fluidos atômicos e moleculares simples, particularmente no que diz respeito à sua variação com a temperatura. De acordo com Ashcroft, medidas de espalhamento de ângulo pequeno do líquido poderiam proporcionar informação directa sobre a natureza das interacções entre moléculas, incluindo termos de três ou mais corpos.

A simplicidade do potencial de Girifalco permite fazer previsões sobre o diagrama de fase dos fulerenos e os dois primeiros estudos surgiram no ano seguinte ao da sua publicação. No entanto, a questão sobre se o C_{60} tem uma fase líquida não teve uma resposta [129], pois os dois estudos chegaram a conclusões opostas.

Cheng e Klein [130] fizeram previsões teóricas, usando uma técnica de cálculo de equações integrais, denominada HMSA, para obter a função de distribuição radial resultante do potencial de Girifalco, e chegaram a um valor $T_{pt} = 1774$ K para a temperatura do ponto triplo e a um valor $T_c = 2050$ K para a temperatura crítica. Estes autores realizaram também simulações de dinâmica molecular, tipicamente com 864 partículas, mas obtiveram uma estimativa bastante diferente para a temperatura crítica, $T_c = 1950$ K. Apesar disso, os dois métodos concordaram ao prever uma fase líquida estável.

Hagen *et al.* [32] realizaram um estudo de Monte Carlo, truncando o potencial a partir de distâncias iguais a duas vezes aquela onde ele toma um valor nulo. À distância de truncamento, o potencial tem um valor igual a 0.76% da profundidade do poço. O método do ensemble de Gibbs foi usado para determinar a coexistência líquido-vapor. Cálculos de energia livre absoluta, com a técnica do sólido de Einstein a ser usada para determinar a energia livre do sólido, permitiram calcular vários pontos da coexistência sólido-fluido. A linha de fusão foi traçada usando a integração de Gibbs–Duhem. Foi obtida uma temperatura crítica $T_c = (1798 \pm 10)$ K, mas este ponto revelou-se meta-estável pois não foi localizado um ponto triplo, com a linha de sublimação a passar (35 ± 10) K acima do eventual ponto crítico, levando os autores a sugerir que o C_{60} poderia ser a primeira substância pura a não ter uma fase líquida.

Vários estudos do diagrama de fase do C_{60} realizados nos anos seguintes procuraram resolver as questões levantadas pela discrepância entre os resultados destes trabalhos pioneiros, determinando se o modelo do potencial de Girifalco tem ou não uma fase líquida. Os resultados daqueles que são aqui considerados os mais significativos serão apresentados em seguida.

Em 1995, Caccamo [99] usou a teoria MHNC (*modified-hypernetted-chain*) e obteve

uma estimativa para a temperatura do ponto triplo dada por $T_{\text{pt}} = 1620$ K e um valor da temperatura crítica $T_c = 1920$ K. No mesmo ano, Tau *et al.* [131] aplicaram a teoria HRT (*hierarchical reference theory*) ao potencial de Girifalco e obtiveram $T_c = 2138$ K. Aplicando o critério de congelamento de Verlet em conjunto com a HRT, o valor encontrado para a temperatura do ponto triplo foi $T_{\text{pt}} = 1979$ K.

Hasegawa e Ohno [132], em 1996, publicaram os resultados preliminares da aplicação de uma teoria do funcional da densidade do congelamento, usando a aproximação GMWDA (*generalized modified weighted-density approximation*), em conjunto com um método de equação integral termodinamicamente consistente e obtiveram $T_c = 1960$ K e $T_{\text{pt}} = 1940$ K. A respeito deste último valor, chamaram a atenção para o facto de que o método utilizado poderia sobrestimar as temperaturas de congelamento, o que faria com que o intervalo de temperaturas para o qual o líquido é estável fosse, de facto, superior aos 20 K obtidos. Ainda neste artigo, os autores sugeriram que a ausência de um ponto triplo nos cálculos de dinâmica molecular de Hagen *et al.* [32] poderia ser uma consequência do truncamento do potencial. No trabalho publicado no ano seguinte, Hasegawa e Ohno [133] repetiram os seus cálculos usando o potencial truncado e verificaram que a linha de coexistência líquido-vapor descia por um valor de aproximadamente 100 K, tornando-se meta-estável, o que poderia justificar a diferença qualitativa dos resultados de Hagen *et al.* [32] em relação a outros estudos.

Em 2003, Costa *et al.* [134] investigaram o diagrama de fase do modelo do potencial de Girifalco, usando a teoria MHNC aplicada sob uma restrição global de consistência termodinâmica e a aproximação autoconsistente de Ornstein-Zernike (SCOZA) para estudar a fase fluida e uma teoria de perturbação (PT) para calcular a energia livre do sólido. A partir da teoria MHNC obtiveram os resultados $T_c = 1929$ K e $T_{\text{pt}} = 1867$ K, enquanto que a aproximação SCOZA levou a uma estimativa da temperatura crítica dada por $T_c = 1957$ K e a um valor $T_{\text{pt}} = 1916$ K para a temperatura do ponto triplo.

Os resultados dos estudos teóricos da coexistência de fases do C₆₀ modelado pelo potencial de Girifalco estão representados na tabela 6.1. A observação da tabela sugere que deve existir de facto uma fase líquida estável associada a este modelo, mas também dá a entender, com a redução de $\Delta T = T_c - T_{\text{pt}}$ que resulta de modelos mais sofisticados, que o intervalo de temperaturas em que a fase fluida se separa em duas componentes de diferentes densidades não deverá ultrapassar algumas dezenas de graus.

A tão pequena diferença que se prevê entre T_c e T_{pt} realça a importância de proceder a simulações numéricas rigorosas deste sistema. Os valores de Monte Carlo de Hagen *et al.* [32] devem ser encarados com muita prudência, dado o desconhecimento do efeito do truncamento do potencial, que, se considerado, iria provavelmente levar a uma diferente conclusão acerca da existência de uma fase líquida estável. Por outro lado, Hasegawa e Ohno [135] vieram também levantar dúvidas sobre os estudos de Monte Carlo de Cheng e Klein [130],

Tabela 6.1: Resultados de estudos baseados em teorias do estado líquido para o diagrama de fase do modelo do potencial de Girifalco. O significado das siglas está explicitado no texto.

Autores	Ano	Método	T_{pt} (K)	T_c (K)	ΔT (K)
Cheng e Klein [130]	1993	HMSA	2050	1774	276
Caccamo [99]	1995	MHNC+VFC	1920	1620	300
Tau <i>et al.</i> [131]	1995	HRT	2138	1979	159
Hasegawa e Ohno [132]	1996	GMWDA+IE	1960	1940	20
Costa <i>et al.</i> [134]	2003	MHNC+PT	1929	1867	62
		SCOZA+PT	1957	1916	41

afirmando que o critério visual ali usado para localizar a fronteira entre as fases sólida e fluida não é apropriado, pois não leva em conta a importância da energia livre interfacial para sistemas pequenos e conduz a uma temperatura do ponto triplo muito inferior ao valor exacto. Os estudos numéricos mais recentes devem-se a dois conjuntos de investigadores; Hasegawa e Ohno, no Japão, e um grupo da Universidade de Messina, na Itália.

O primeiro destes grupos publicou [136], em 1999, um estudo de Monte Carlo, com sistemas de 256 partículas, usando técnicas de integração termodinâmica para determinar as energias livres das duas fases e o método do sólido de Einstein para determinar a energia livre absoluta do sólido. Os resultados obtidos foram $T_c \simeq 1980$ K e $T_{pt} = 1880$ K. Cálculos da coexistência líquido-vapor com 500 partículas resultaram em valores quase indistinguíveis para $T < 1900$ K e a uma temperatura crítica reduzida por apenas 4 graus.

Em 1997, o grupo italiano começou por publicar resultados de cálculos de Monte Carlo no ensemble de Gibbs [137], obtendo $T_c = 1924$ K para sistemas de 300 partículas, $T_c = 1927$ K para 600 partículas e $T_c = 1940$ K para 1500 partículas. O estudo numérico da fase sólida foi feito posteriormente e publicado, em forma preliminar em 2002 [138], e em 2003 (Costa *et al.* [139]). Nestes últimos trabalhos, o método de Widom foi usado para a determinação da energia livre de pontos de referência da fase fluida e o método do sólido de Einstein, aplicado a sistemas de 256 a 2916 partículas, permitiu estimar a energia livre do ponto de referência do estado sólido. A temperatura do ponto triplo calculada foi $T_{pt} \simeq 1875$ K.

As estimativas da temperatura do ponto triplo dos dois grupos são quase coincidentes. Há uma discrepância um pouco maior entre os valores das temperaturas críticas, mas ela pode ser provavelmente explicada pelos diferentes ajustes feitos às linhas de coexistência para localizar o ponto crítico. Hasegawa e Ohno [136] notam que o ajuste de Caccamo *et al.* [137] foi feito através da lei dos diâmetros rectilíneos em conjunto com a lei de escalonamento da

densidade

$$(\rho_l - \rho_v) \sim |T - T_c|^\beta, \quad (6.4)$$

em que o expoente crítico usado foi o correspondente à classe de universalidade do modelo de Ising, $\beta = 0.32$. Por outro lado, Hasegawa e Ohno [136] permitiram que β variasse no seu ajuste e obtiveram um valor efectivo igual a 0.44, atribuindo este valor ao tratamento incorrecto das flutuações de longo comprimento de onda. Para comparação com os resultados de Caccamo *et al.*, estes autores usaram as diferenças de densidade para temperaturas entre 1875 K e 1900 K e um valor $\beta = 0.32$ para estimar o ponto crítico, obtendo um resultado bastante mais próximo, $T_c = 1954$ K. Afirmam, contudo, que a comparação não pode ser levada a sério, dada a arbitrariedade na escolha do intervalo de dados usados no ajuste.

Apesar de a questão da existência de uma fase líquida estável parecer estar resolvida para o modelo de Girifalco, o mesmo não pode ser dito para o C₆₀. Em primeiro lugar, a pequena diferença entre T_c e T_{pt} pode significar que a escolha de um outro potencial para descrever o sistema físico conduza a resultados qualitativamente diferentes.

Os modelos atomísticos, em particular, podem, em princípio, descrever mais correctamente a interacção entre as moléculas. Nestes modelos (para um exemplo recente, ver Abramo *et al.* [140]), é calculada explicitamente a energia de interacção entre átomos de moléculas diferentes. O grande aumento de complexidade dos cálculos deverá ser a razão pela qual não foram publicados, até à data, resultados de estudos de coexistência de fases usando estes modelos.

Broughton *et al.* [141] obtiveram um potencial efectivo para a interacção entre duas moléculas de C₆₀ calculando médias, sobre uma malha fina de distâncias intermoleculares, das somas de termos da energia de Lennard-Jones de átomos de um par de moléculas em 120 orientações relativas escolhidas aleatoriamente. Para permitir um melhor ajuste a valores experimentais, o potencial não considera as moléculas como sendo rígidas, tratando o raio de cada uma delas como uma variável dinâmica. O diagrama de fase foi obtido a partir de uma análise das energias livres. A energia livre do fluido foi integrada até uma temperatura infinita, para atingir o limite do gás ideal, e o sólido foi estudado através de uma análise harmónica completa. Ao contrário dos resultados obtidos para o potencial de Girifalco, a linha de sublimação passa (40 ± 5) K acima do ponto crítico $T_c = (1850 \pm 10)$ K da linha meta-estável de coexistência líquido-vapor.

Guérin [142] usou o mesmo método que Girifalco, integrando o potencial de interacção entre pares de átomos sobre as superfícies de duas moléculas, mas usou um duplo potencial de Yukawa (DY), ajustado ao potencial de Lennard-Jones habitual, para descrever a interacção entre átomos de moléculas diferentes. A energia potencial efectiva de duas moléculas é ainda um função DY e tem a vantagem de permitir calcular as expressões analíticas de potenciais termodinâmicos através da aproximação de Percus–Yevick da equação de Ornstein–

Zernike. O valor estimado da temperatura do ponto crítico foi $T_c = 1940$ K. Khedr *et al.* [143] usaram o mesmo potencial, mas com os parâmetros ajustados directamente a partir do potencial de Girifalco. A temperatura crítica calculada foi $T_c = 1943$ K.

Uma segunda questão, de natureza mais fundamental, relacionada com a possibilidade de observar experimentalmente uma fase líquida do C_{60} , é a possível dissociação e transformação em carbono amorfo das moléculas antes de ser atingida a temperatura necessária. Apesar de simulações de dinâmica molecular sugerirem que uma molécula isolada pode ser estável até temperaturas de, pelo menos, 4000 K [144–146], a dissociação tem sido observada a temperaturas muito inferiores, tanto para a fase sólida como para a fase gasosa.

Amostras sólidas de C_{60} aquecidas a temperaturas de 1173 K [147] e 1273 K [148] decompueram-se completamente em carbono amorfo e a hipótese de a causa ser a presença de impurezas residuais não se parece confirmar, pois Stetzer *et al.* [149] observaram que o mesmo acontecia com amostras extremamente puras. Para a fase gasosa, em condições de equilíbrio, a estabilidade está limitada aos 1100 K – 1200 K [150]. Kolodney *et al.* [151], no entanto, observaram a estabilidade de moléculas isoladas, até aos 1720 K, numa escala temporal de 2 a 5 ms.

6.2 Potencial de Pacheco e Prates Ramalho

Pacheco e Prates Ramalho [31], em 1997, deduziram pela primeira vez um potencial de interacção para as moléculas de C_{60} a partir de cálculos de primeiros princípios. A energia potencial de uma dada configuração \mathbf{r}^N de um sistema de partículas modelado pelo potencial de Pacheco e Prates Ramalho (PPR) é dada pela soma de termos de interacção entre pares e entre trios de partículas:

$$U_{\text{PPR}}(\mathbf{r}^N) = \sum_{j>i} \mathcal{U}_{2C}(r_{ij}) + \sum_{k>j>i} \mathcal{U}_{\text{AT}}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{ik}). \quad (6.5)$$

As correlações de muitos corpos são incluídas, de uma maneira aproximada, na expressão de $\mathcal{U}_{2C}(r_{ij})$. O termo de três corpos diz apenas respeito às interacções dispersivas, e a sua expressão, obtida por Axilrod e Teller [152], é

$$\mathcal{U}_{\text{AT}}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{ik}) = C_{\text{AT}} \frac{1 + 3 \cos \gamma_i \cos \gamma_j \cos \gamma_k}{r_{ij}^3 r_{jk}^3 r_{ik}^3}, \quad (6.6)$$

onde, por exemplo, γ_i é o ângulo entre os vectores \mathbf{r}_{ij} e \mathbf{r}_{ik} .

O termo de dois corpos é construído a partir de duas expressões que descrevem de forma apropriada o comportamento esperado do potencial nos limites das pequenas e das grandes distâncias. Quando a distância é grande, o potencial aproxima-se de uma expansão de van

der Waals,

$$W(r_{ij}) = -\frac{C_6}{r_{ij}^6} - \frac{C_8}{r_{ij}^8} - \frac{C_{10}}{r_{ij}^{10}} - \frac{C_{12}}{r_{ij}^{12}}. \quad (6.7)$$

Para descrever a interacção a distâncias pequenas, usa-se um potencial de Morse,

$$M(r_{ij}) = M_0 e^{\tau(1-r_{ij}/d_0)} \left[e^{\tau(1-r_{ij}/d_0)} - 2 \right]. \quad (6.8)$$

A transição entre os dois regimes faz-se usando uma função de Fermi,

$$F(r_{ij}) = \left[1 + e^{(r_{ij}-\mu)/\delta} \right]^{-1}, \quad (6.9)$$

de acordo com

$$\mathcal{U}_{2C}(r_{ij}) = F(r_{ij}) \times M(r_{ij}) + \left[1 - F(r_{ij}) \right] \times W(r_{ij}). \quad (6.10)$$

A partir de cálculos da teoria do funcional da densidade, aplicando a extensão de resposta linear à aproximação da densidade local, os autores calcularam os tensores de polarizabilidade de dipolo (α_d) e quadripolo (α_q) de uma molécula de C₆₀. Os dois primeiros coeficientes da expansão de van der Waals foram determinados a partir dos tensores de polarizabilidade, calculados para energias puramente imaginárias,

$$C_6 = \frac{3}{\pi} \int_0^{+\infty} [\alpha_d(iE)]^2 dE, \quad (6.11a)$$

$$C_8 = \frac{15}{\pi} \int_0^{+\infty} \alpha_d(iE) \alpha_q(iE) dE, \quad (6.11b)$$

$$C_{AT} = \frac{3}{\pi} \int_0^{+\infty} [\alpha_d(iE)]^3 dE, \quad (6.11c)$$

tendo sido obtidos os valores $C_6 = 21N_a^2 \text{ eV}\text{\AA}^{-6}$, $C_8 = 2534N_a^2 \text{ eV}\text{\AA}^{-8}$ e $C_{AT} = 22N_a^3 \text{ eV}\text{\AA}^{-9}$, onde $N_a = 60$ é o número de átomos por molécula.

Os restantes parâmetros do potencial foram obtidos através de um ajuste aos valores da energia de coesão obtidos a partir de cálculos *ab initio* realizados por Troullier e Martins [153]. Os resultados foram $M_0 = 0.3 \text{ eV}$, $\tau = 9.75$, $d_0 = 10.3 \text{ \AA}$, $C_{10} = 2.09 \times 10^8 \text{ eV}\text{\AA}^{-10}$, $C_{12} = 7.78 \times 10^{10} \text{ eV}\text{\AA}^{-12}$, $\mu = 10.05 \text{ \AA}$ e $\delta = 1.04 \text{ \AA}$. Na figura 6.2, estão representadas as variações com a distância intermolecular do potencial de Girifalco e do termo de dois corpos do potencial PPR. A diferença principal observa-se na parte atractiva dos potenciais, que sobe de uma forma mais suave à medida que as moléculas se aproximam.

Ferreira *et al.* [154] estudaram o diagrama de fase de alta temperatura do C₆₀ modelado pelo potencial de Pacheco e Prates Ramalho. Devido a limitações de tempo de processamento, os termos de Axilrod–Teller (AT) não foram incluídos. O método escolhido para estudar a coexistência foi o mesmo que é utilizado neste trabalho. A energia livre dos pon-

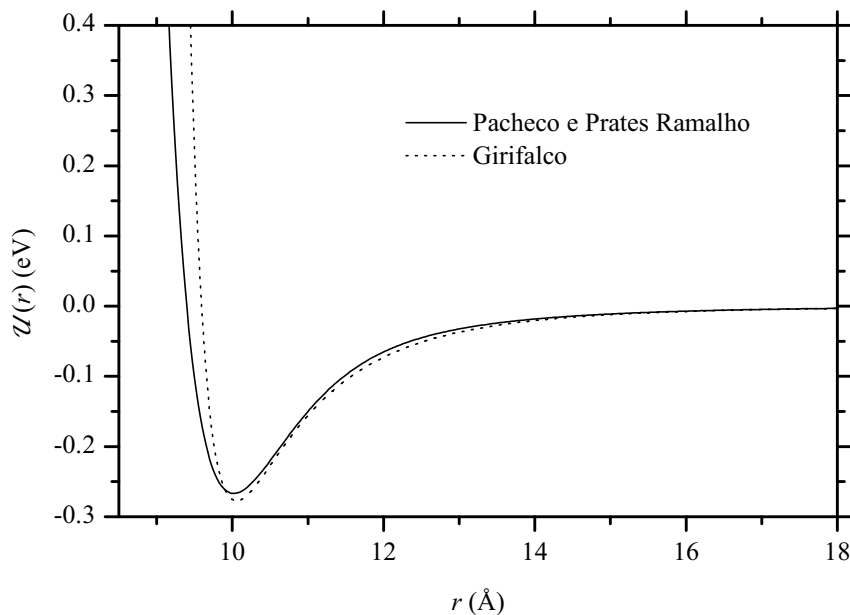


Figura 6.2: Comparação do potencial de Girifalco com o termo de dois corpos do potencial de Pacheco e Prates Ramalho.

tos de referência da fase gasosa foi calculada aplicando apenas a segunda correcção virial, enquanto que para a energia livre dos pontos de referência do sólido se usou o método do sólido de Einstein. Simulações do ensemble de Gibbs foram também usadas no estudo da coexistência líquido–vapor. A temperatura estimada do ponto triplo foi $T_{\text{pt}} = (1881.2 \pm 0.1)$ K, é um valor muito próximo dos obtidos recentemente, por métodos de Monte Carlo, para o potencial de Girifalco, mas a temperatura crítica $T_c = (2011.2 \pm 1.1)$ K é algumas dezenas de graus superior.

O trabalho descrito nas secções seguintes deste capítulo teve como objectivo estudar os efeitos sobre o diagrama de fase calculado que resultam do uso nos cálculos de Monte Carlo da expressão completa do potencial PPR, incluindo os termos de três corpos.

6.3 Alguns aspectos práticos das simulações

Nas simulações de Monte Carlo realizadas, usou-se, salvo algumas excepções para as quais será oportunamente chamada a atenção, um raio de corte igual a metade do lado da caixa de simulação. Esta afirmação exige uma clarificação extra no caso do cálculo de termos de três corpos. Só é calculada a energia de Axilrod–Teller associada a um conjunto de partículas quando todos os três valores da distância entre duas das partículas (ou suas imagens) são inferiores a r_c . Desta forma, a interacção de duas partículas é feita, no máximo, apenas com uma das imagens de uma terceira partícula.

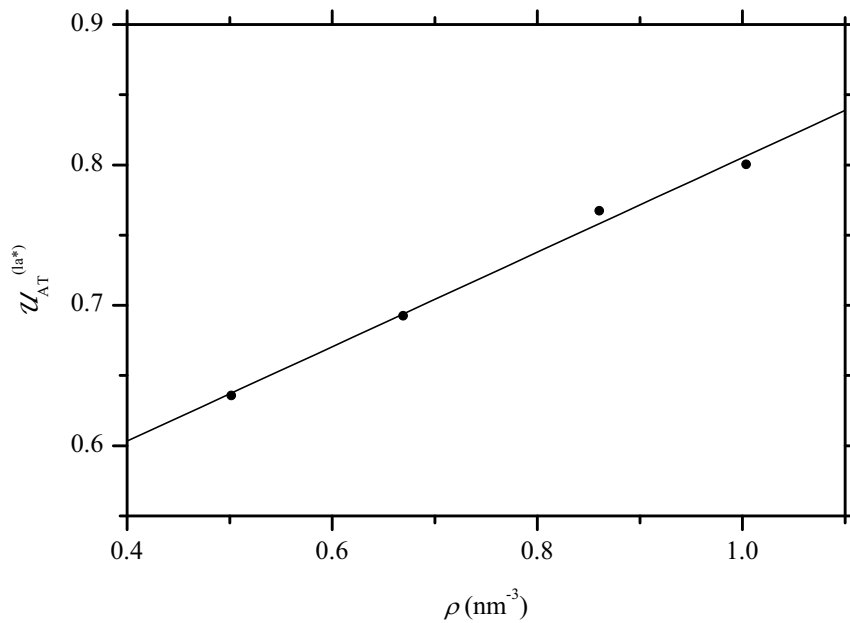


Figura 6.3: Correções de longo alcance do potencial de Axilrod–Teller, escalonadas e normalizadas.

É também necessário alterar um pouco o método habitual de aplicação da convenção de imagem mínima. Considere-se três partículas de índices i , j e k . Um dado passo de Monte Carlo a tentar consiste em alterar a posição da partícula i , pelo que é necessário calcular o termo de interacção AT com as outras duas partículas, tanto para a posição presente como para a eventual posição futura de i . Escolhe-se r_{ij} como sendo a distância entre a posição de i e a mais próxima das imagens de j e r_{ik} como a distância entre a posição de i e a mais próxima das imagens de k , mas o cálculo de r_{jk} não pode ser feito da mesma maneira, porque a imagem de k que está mais próxima de j pode não ser a mesma que está mais próxima de i . A componente x_{jk} , por exemplo, tem que ser explicitamente calculada a partir de $x_{jk} = x_{ik} - x_{ij}$.

O cálculo das correções de longo alcance para os termos AT não pode, obviamente, ser feito da forma tradicional, em que se considera que a função de distribuição radial é igual a 1 para $r > r_c$. No caso da fase sólida, observou-se que, durante as simulações, as partículas não se afastavam muito das posições da rede fcc, pelo que se considerou razoável usar a aproximação de que todas as partículas que se encontram a uma distância superior a r_c estão nas posições exactas da rede (correções de rede). Como a energia de Axilrod–Teller tem um escalonamento simples com uma expansão do sistema, basta calcular as correções de rede uma única vez para uma caixa com um dado número de partículas e o resultado pode ser usado, multiplicado pelo cubo da razão dos volumes, para caixas com o mesmo número de partículas e qualquer outra densidade.

Para a aplicação de correções de longo alcance de três corpos à fase fluida, optou-se

por proceder a uma parametrização dos seus valores. Para alguns valores escolhidos da densidade, foram realizadas simulações com um número maior de partículas (até 864), e calculou-se as diferenças das energias de Axilrod–Teller em relação aos sistemas de 108 partículas que foram usados nos cálculos de extrapolação de energias livres. Essas diferenças são representadas na figura 6.3, divididas pelo valor que seria dado pelas correcções de rede para um sistema com o mesmo valor da densidade. O ajuste linear fornece uma relação parametrizada das correcções de longo alcance a usar em simulações de fase fluida com 108 partículas.

Se uma dada grandeza A é estimada, directa ou indirectamente, a partir de N_m medidas, o seu erro estatístico pode ser calculado a partir do método de *bootstrap* [155, 156]. Para aplicar o método, escolhe-se aleatoriamente um conjunto de N_m medidas, permitindo que cada medida seja escolhida mais que uma vez, calcula-se a estimativa de A dada por esse conjunto de medidas e repete-se o processo várias vezes. Um número N_b de pelo menos várias centenas de repetições é aconselhável [37]. O erro de A é calculado simplesmente a partir da dispersão das estimativas obtidas pelo processo de reamostragem:

$$\delta(A) = \frac{\sum_{i=1}^{N_b} A_i^2}{N_b} - \left(\frac{\sum_{i=1}^{N_b} A_i}{N_b} \right)^2. \quad (6.12)$$

Uma das vantagens do método, para além da sua versatilidade, é que no cálculo do erro não é preciso levar em conta a relação entre o intervalo de recolha de medidas e o tempo de correlação.

Neste estudo do potencial PPR, o método de *bootstrap* foi usado regularmente. Para o cálculo do erro das diferenças de energia livre entre simulações, escolheu-se aleatoriamente um conjunto de medidas para cada simulação, efectuou-se o processo autoconsistente para esse conjunto e repetiu-se o número de vezes desejado.

6.4 Valores absolutos de energia livre dos estados de referência

Para determinar a energia livre absoluta da fase fluida, escolheu-se um ponto de referência correspondente a uma temperatura $T = 1700$ K e a uma densidade $\rho = 40.69 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-3}$. Os motivos que levaram à escolha desta temperatura são explicados no início da secção seguinte. O método de Widom foi aplicado a sistemas de 108, 135, 180 e 256 partículas, com todas as simulações a usar um raio de corte igual a metade do lado da caixa do sistema mais pequeno. Na figura 6.4, estão representados os valores do potencial químico de excesso em função do inverso do número de partículas. A ordenada na origem da recta de ajuste é usada

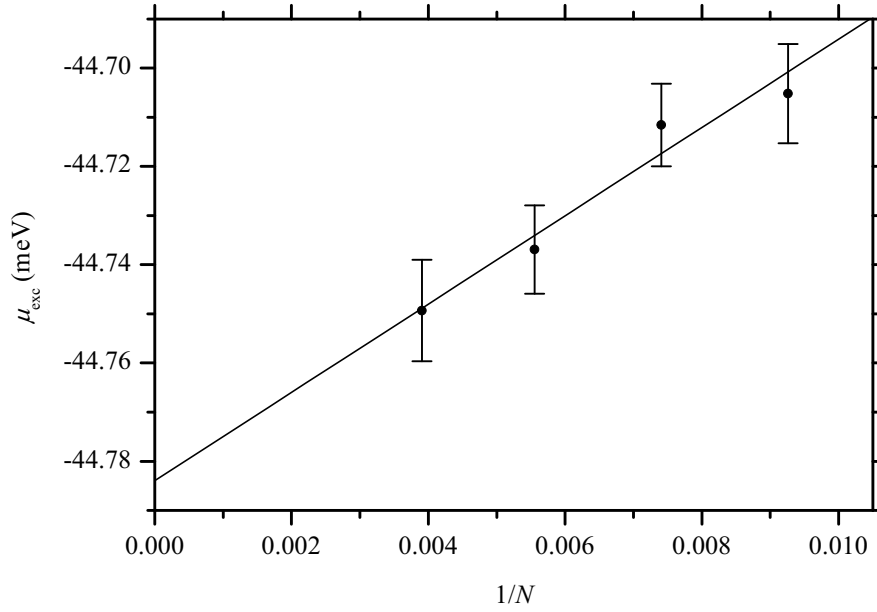


Figura 6.4: Potencial químico de excesso do potencial PPR, calculado pelo método de Widom para $T = 1700$ K e $\rho = 40.69 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-3}$.

para estimar o valor do sistema infinito.

As simulações duraram, tipicamente, alguns milhões de MCS/N. Muito tempo de processador pode ser poupado se for possível prever a taxa de variação do potencial químico de excesso com o inverso do número de partículas. Smit e Frenkel [157] deduziram, a partir de argumentos termodinâmicos, a expressão seguinte para o termo de correcção principal do potencial químico de sistemas finitos com fronteiras periódicas:

$$\Delta\mu_{\text{ex}}(N) = \frac{1}{2N} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right) \left[1 - k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right) \right]^2, \quad (6.13)$$

e Siepmann *et al.* [158] usaram o formalismo do ensemble macrocanónico para chegar a uma expressão melhorada,

$$\Delta\mu_{\text{ex}}(N) = \frac{1}{2N} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right) \left[1 - k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right) - \rho k_B T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)^{-2} \right]. \quad (6.14)$$

Para um gás a uma densidade baixa, como é o caso do ponto de referência aqui em estudo, uma expansão virial usando apenas o segundo coeficiente deve, em princípio, fornecer uma boa estimativa para o cálculo da correcção. Substituindo nas duas equações anteriores as derivadas parciais expressas em função do segundo coeficiente de virial, conclui-se que elas levam ao mesmo resultado, prevendo que os pontos da figura 6.4 se deviam encontrar (desprezando correcções de ordem superior) sobre uma recta de declive $-10.4 \times 10^{-3} \text{ meV}$. O declive da recta média da figura é $(-8.8 \pm 1.5) \times 10^{-3} \text{ meV}$. O estudo foi repetido conside-

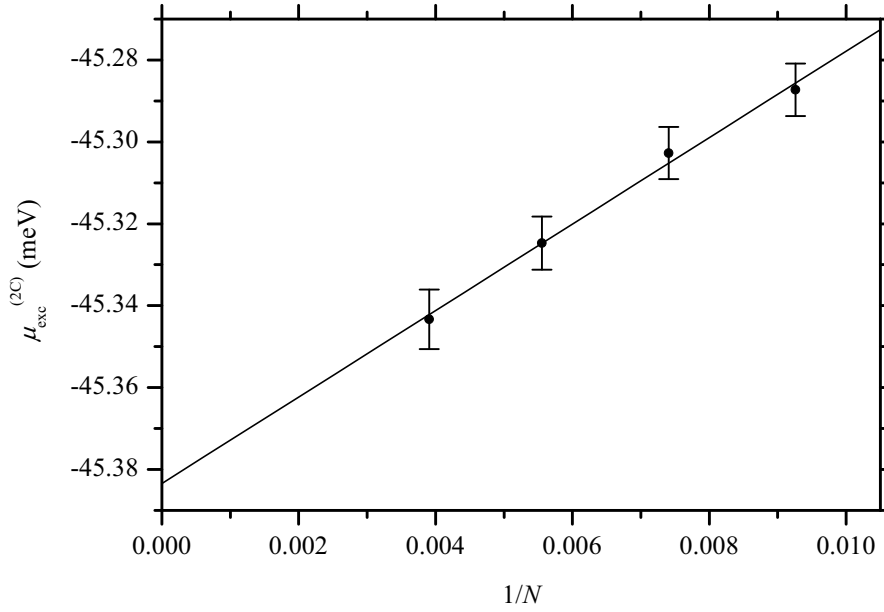


Figura 6.5: Potencial químico de excesso do termo de dois corpos do potencial PPR, calculado pelo método de Widom para $T = 1700$ K e $\rho = 40.69 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-3}$.

rando apenas os termos de dois corpos nas simulações e os resultados estão representados na figura 6.5. O valor do declive da recta média é, neste caso, dado por $(-10.6 \pm 0.6) \times 10^{-3} \text{ meV}$.

Para saber a energia livre de Helmholtz é preciso determinar a pressão nesse ponto termodinâmico. A pressão foi calculada para os mesmos tamanhos de sistema usados no cálculo do potencial químico de excesso, e a sua variação com o inverso do número de partículas está representada na figura 6.6. A estimativa para a energia livre por partícula do ponto de referência no limite do tamanho infinito é dada por $\beta f = -11.2634 \pm 0.0002$.

O método do sólido de Einstein foi usado para calcular a energia livre absoluta de um ponto de referência de temperatura $T = 1700$ K e densidade $\rho = 1.4170 \text{ nm}^{-3}$. Para analisar os efeitos de tamanho finito, o estudo foi feito para sistemas com 108, 256 e 500 partículas. Mostrou-se no capítulo 3 que a energia livre do sólido se obtém a partir da expressão

$$\beta f(N) = \beta u_0 - \frac{3}{2\beta} \ln\left(\frac{\pi}{\alpha\beta}\right) - \frac{3}{2N} \ln\left(\frac{\alpha\beta}{\pi}\right) - \frac{3}{2N} \ln(N) + \frac{1}{N} \ln \rho + \beta \Delta f(N), \quad (3.132)$$

à qual devem ser adicionadas correcções de longo alcance. A constante elástica do sólido de Einstein em relação ao qual foram calculadas as diferenças de energia livre foi escolhida com o mesmo valor para os três sistemas. O raio de corte comum às duas componentes do potencial foi de metade do lado da caixa do sistema de 108 partículas, e foi também o mesmo para os três casos estudados. Para confirmar os pressupostos, discutidos no capítulo 3, em que se baseia a extrapolação para o tamanho infinito sugerida por Polson *et al.* [51], foi representada graficamente, na figura 6.7, a variação de $\beta \Delta f(N) - a \ln(N)/N$, que se espera

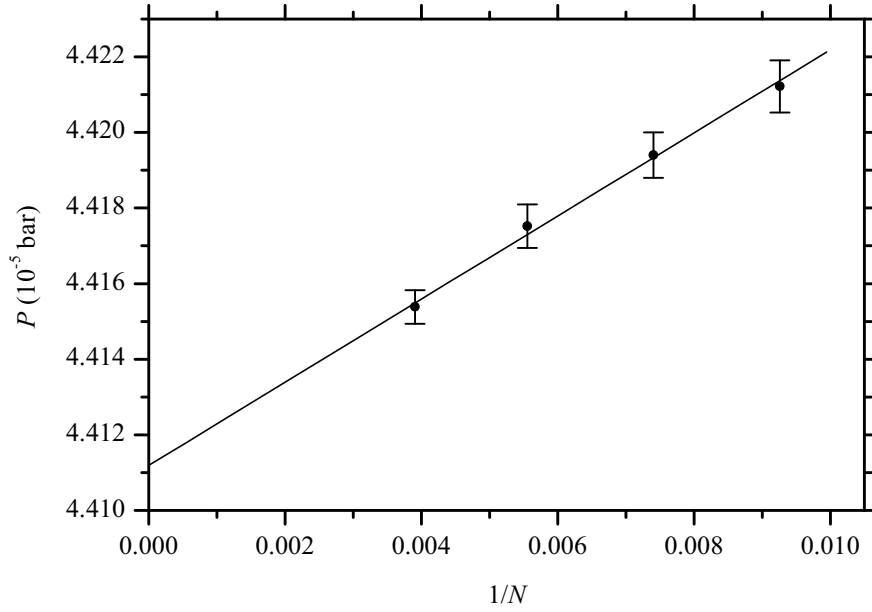


Figura 6.6: Estudo de tamanho finito da pressão para o ponto de referência da fase fluida.

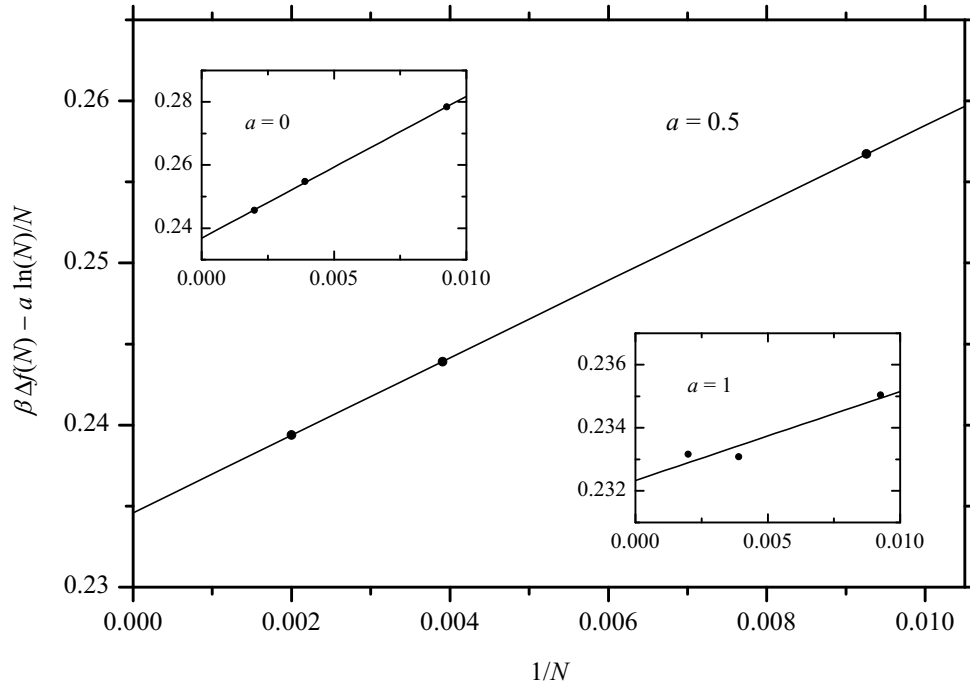


Figura 6.7: Estudo de tamanho finito da diferença de energia livre calculada na aplicação do modelo do sólido de Einstein.

que seja linear com $1/N$ para $a = 1$.

Na realidade, um comportamento linear quase perfeito resulta de uma escolha $a = 1/2$, como se pode ver no gráfico principal da figura. As barras de erro têm uma amplitude igual a cerca de um quinto da espessura da linha da recta média representada, mas os desvios dos pontos em relação ao ajuste linear são, mesmo assim, inferiores aos erros associados. O

gráfico da subfigura do canto inferior direito mostra o resultado da aplicação da expressão de Polson *et al.* [51]. A escolha de um valor $a = 0$ (subfigura da esquerda) conduz a um comportamento aparentemente linear, contudo, as diferenças entre os pontos e a recta são da ordem de dez vezes a dimensão das barras de erro. Dada a escolha de iguais raios de corte, as correcções de longo alcance $u^{(la)}$ são iguais para os três tamanhos do sistema, e a energia livre de Helmholtz por partícula do ponto de referência, no limite do tamanho infinito, é calculada por

$$\beta f = \beta u_0 - \frac{3}{2\beta} \ln\left(\frac{\pi}{\alpha\beta}\right) + \beta\Delta f + \beta u^{(la)}, \quad (6.15)$$

onde $\beta\Delta f$ é a ordenada na origem da recta de regressão calculada para $a = 1/2$. O resultado é $\beta f = -9.6467 \pm 0.0006$.

6.5 Diagrama de fase

O escalonamento com o tamanho do termo de Axilrod–Teller tem uma forma muito simples, mas para a componente de dois corpos do potencial PPR foi preciso fazer a expansão da equação 3.64, limitando-a a seis componentes. Devido às limitações de tempo de processamento, as simulações usadas para as extrapolações de energia livre pelo método dos histogramas múltiplos generalizado foram realizadas com 108 partículas. Acredita-se, dados os resultados da referência [154], que os desvios em relação a sistemas maiores são muito inferiores às diferenças introduzidas pela inclusão do termo de três corpos, responsável pelas limitações computacionais.

Após algumas simulações exploratórias, foi decidido realizar uma série de simulações a uma temperatura $T = 1700$ K, porque se esperava que a temperatura do ponto triplo, que se pretendia determinar, estivesse perto deste valor. Cada simulação foi constituída, tipicamente, por 4×10^4 MCS/N iniciais para alcançar o equilíbrio, seguidos de 6×10^4 MCS/N durante os quais se recolheu dados de 5 em 5 MCS/N. Para a série a $T = 1700$ K, foram feitas simulações da fase fluida a 266 densidades diferentes e 16 simulações da fase cristalina. Como se verificou que estas simulações não forneciam dados estatísticos que permitissem determinar com precisão a coexistência líquido–vapor para temperaturas mais próximas da zona crítica, foi realizada, com esse objectivo, uma série extra de 198 simulações da fase fluida homogénea a $T = 1870$ K.

A tabela 6.2 contém os resultados obtidos das propriedades de coexistência líquido–vapor, para algumas temperaturas seleccionadas. Os valores das densidades de coexistência, bem como a sua média aritmética $(\rho_l + \rho_v)/2$, estão representados, na forma de linhas a cheio, na figura 6.8. As interrupções nas linhas indicam a separação entre as gamas de temperaturas em que cada uma das séries de simulações foi usada.

Tabela 6.2: Valores de coexistência líquido–vapor da pressão, densidades e energias livres por partícula. Os valores da primeira linha são os do ponto triplo.

T (K)	P (bar)	Líquido		Vapor	
		ρ (nm $^{-3}$)	βf	ρ (nm $^{-3}$)	βf
1745	16.0	0.8605	-9.966	0.0973	-10.574
1750	16.3	0.8561	-9.952	0.0998	-10.552
1760	17.1	0.8466	-9.926	0.1057	-10.509
1770	17.8	0.8365	-9.900	0.1120	-10.465
1780	18.6	0.8249	-9.875	0.1186	-10.423
1790	19.5	0.8128	-9.853	0.1267	-10.382
1800	20.4	0.8017	-9.830	0.1335	-10.343
1810	21.3	0.7899	-9.807	0.1414	-10.302
1820	22.2	0.7776	-9.785	0.1500	-10.261
1830	23.1	0.7646	-9.764	0.1590	-10.221
1840	24.0	0.7512	-9.743	0.1685	-10.181
1850	25.0	0.7375	-9.724	0.1786	-10.141
1860	26.0	0.7235	-9.706	0.1894	-10.102
1870	27.1	0.7097	-9.688	0.2015	-10.062
1880	28.2	0.6952	-9.671	0.2152	-10.021
1890	29.3	0.6793	-9.655	0.2302	-9.979
1900	30.4	0.6620	-9.641	0.2467	-9.938
1910	31.6	0.6429	-9.627	0.2659	-9.895
1920	32.9	0.6214	-9.618	0.2880	-9.850

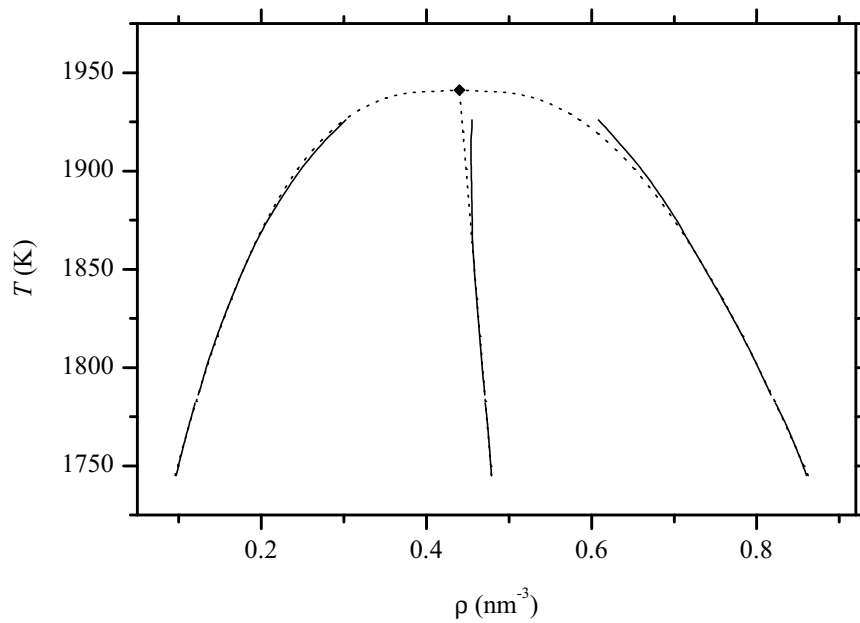


Figura 6.8: Densidades de coexistência líquido–vapor. As linhas a cheio são os valores calculados de ρ_v , ρ_l e $(\rho_l + \rho_v)/2$. As linhas pontilhadas são os ajustes feitos de acordo com o descrito no texto.

A linha recta pontilhada central corresponde à lei dos diâmetros rectilíneos e sobrepõe-se aos valores da densidade média até $T = 1870$ K. Tentativas de fazer um ajuste à variação com a temperatura da diferença de densidades mostraram que a regularidade da evolução destes valores também deixava de se verificar para $T > 1870$ K. Assim, concluiu-se que as simulações a $T = 1870$ K não permitiram fazer extrapolações de boa qualidade na zona de temperaturas superiores e decidiu-se usar na determinação dos ajustes apenas os valores de coexistência para temperaturas iguais ou inferiores a este valor. Observou-se que o melhor ajuste do tipo

$$\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_c} = A_1 |t|^\beta, \quad (6.16)$$

onde $t = (T - T_c)/T_c$, era conseguido para $\beta \simeq 0.44$, que é um valor igual ao obtido por Hasegawa e Ohno [136], mas bastante distante do valor correspondente à classe de universalidade de Ising, $\beta = 0.3258$ [159].

Contudo, sabe-se que, para valores de t da ordem daqueles que são usados para fazer o ajuste, a variação de $(\rho_l - \rho_v)/\rho_c$ com t se desvia significativamente da expressa na equação anterior (ver, por exemplo, a referência [160]). Assim, foi decidido incluir correcções de Wegner de primeira ordem [161], através de

$$\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_c} = A_1 |t|^{0.3258} (1 + A_2 |t|^{0.5}). \quad (6.17)$$

Este ajuste está representado na figura 6.8 e, em conjunto com a lei dos diâmetros rectilíneos, dá origem aos seguintes resultados: $A_1 = 1.47 \pm 0.02$, $A_2 = 0.78 \pm 0.06$, $T_c = (1941 \pm 2)$ K, $\rho_c = (0.4401 \pm 0.0005) \text{ nm}^{-3}$ e $P_c = (35.6 \pm 0.3) \text{ bar}$. A razão de compressibilidade crítica,

$$Z_c = \frac{P_c}{\rho_c k_B T_c}, \quad (6.18)$$

toma um valor $Z_c = 0.308$, enquanto que Hasegawa e Ohno obtêm $Z_c = 0.32$ e os valores para os gases ideais Ar, Kr e Xe são próximos de 0.29 (ver discussão na referência [162]).

Os valores calculados para as propriedades das coexistências sólido–vapor e sólido–fluido, para algumas temperaturas seleccionadas, estão representados nas tabelas 6.3 e 6.4. A figura 6.9 mostra as energias livres absolutas das fases sólida e fluida à temperatura $T_{\text{pt}} = (1745 \pm 2)$ K do ponto triplo, bem como a construção da tripla tangente. Os valores das densidades das três fases em coexistência são $\rho_{v,\text{pt}} = (0.0973 \pm 0.0015) \text{ nm}^{-3}$, $\rho_{l,\text{pt}} = (0.8605 \pm 0.0012) \text{ nm}^{-3}$ e $\rho_{s,\text{pt}} = (1.3028 \pm 0.0002) \text{ nm}^{-3}$. O valor da pressão do ponto triplo, calculado a partir do declive da tripla tangente, é $P_{\text{pt}} = (16.0 \pm 0.2) \text{ bar}$.

A figura 6.10 mostra a projecção no plano temperatura–densidade do diagrama de fase calculado. Na figura 6.11, está representada a projecção no plano temperatura–pressão.

Tabela 6.3: Valores de coexistência sólido–vapor da pressão, densidades e energias livres por partícula. Os valores da primeira linha são os do ponto triplo.

T (K)	P (bar)	Sólido		Vapor	
		ρ (nm ⁻³)	βf	ρ (nm ⁻³)	βf
1745	16.0	1.3028	-9.942	0.0973	-10.574
1740	15.3	1.3033	-9.968	0.0915	-10.617
1730	14.2	1.3042	-10.020	0.0824	-10.696
1720	13.1	1.3051	-10.073	0.0746	-10.772
1710	12.2	1.3061	-10.126	0.0678	-10.847
1700	11.3	1.3070	-10.181	0.0619	-10.921
1690	10.5	1.3079	-10.236	0.0566	-10.995
1680	9.7	1.3088	-10.292	0.0518	-11.068
1670	9.0	1.3097	-10.349	0.0476	-11.140
1660	8.4	1.3107	-10.406	0.0440	-11.207
1650	7.8	1.3116	-10.464	0.0408	-11.274

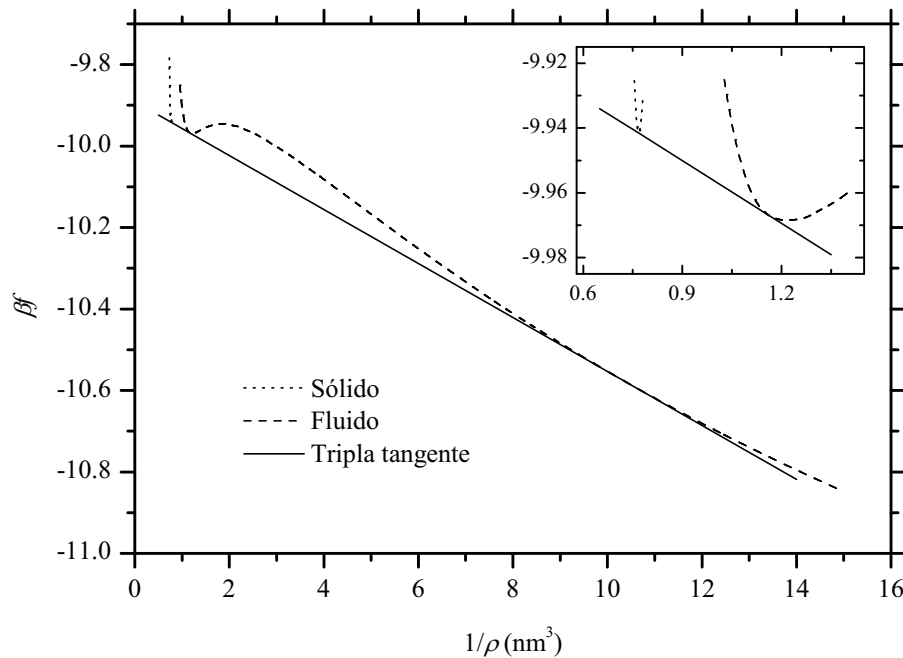


Figura 6.9: Energias livres de Helmholtz das fases sólida e fluida para a temperatura do ponto triplo.

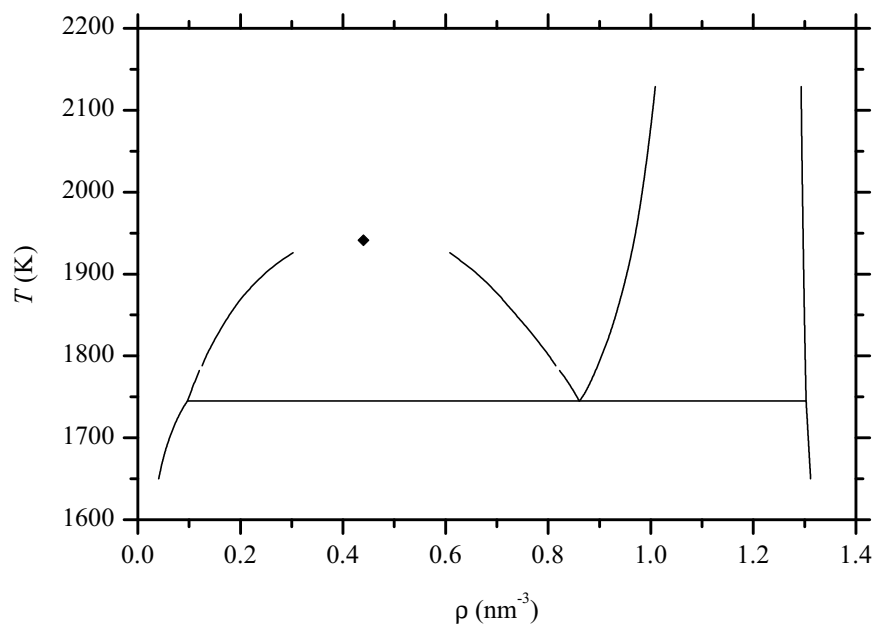


Figura 6.10: Diagrama de fase temperatura–densidade do C_{60} calculado neste trabalho. O símbolo marca a posição do ponto crítico.

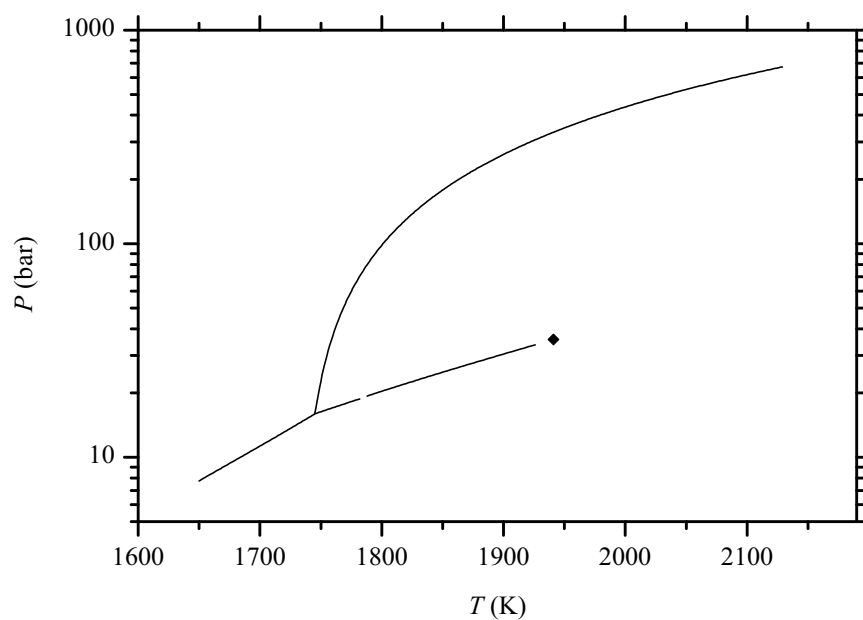


Figura 6.11: Diagrama de fase temperatura–pressão do C_{60} calculado neste trabalho. O símbolo marca a posição do ponto crítico.

Tabela 6.4: Valores de coexistência sólido–fluido da pressão, densidades e energias livres por partícula. Os valores da primeira linha são os do ponto triplo.

T (K)	P (bar)	Sólido		Fluido	
		ρ (nm ⁻³)	βf	ρ (nm ⁻³)	βf
1745	16.0	1.3028	-9.942	0.8605	-9.966
1760	37.4	1.3022	-9.865	0.8760	-9.923
1780	67.5	1.3016	-9.765	0.8910	-9.862
1800	98.3	1.3010	-9.667	0.9042	-9.801
1820	130	1.3004	-9.572	0.9164	-9.739
1840	162	1.2998	-9.479	0.9270	-9.677
1860	195	1.2992	-9.389	0.9364	-9.615
1880	228	1.2987	-9.300	0.9451	-9.553
1900	262	1.2981	-9.214	0.9532	-9.492
1920	296	1.2976	-9.129	0.9606	-9.432
1940	331	1.2971	-9.047	0.9671	-9.372
1960	366	1.2966	-8.966	0.9730	-9.313
1980	402	1.2962	-8.888	0.9783	-9.256
2000	437	1.2957	-8.811	0.9832	-9.199
2020	473	1.2953	-8.735	0.9878	-9.143
2040	509	1.2948	-8.662	0.9921	-9.088
2060	546	1.2944	-8.589	0.9962	-9.033
2080	582	1.2940	-8.519	1.0001	-8.980
2100	619	1.2937	-8.450	1.0038	-8.927

Tabela 6.5: Comparação de resultados de simulação para o ponto triplo do C₆₀.

Autores	Potencial	T_{pt} (K)	P_{pt} (bar)	$\rho_{\text{l,pt}}$ (nm ⁻³)
Este trabalho	PPR	1745 ± 2	16.0 ± 0.2	0.8605 ± 0.0012
Ferreira <i>et al.</i> [154]	PPR _{2C}	1881.2 ± 0.1	$\simeq 22$	0.8447 ± 0.0003
Costa <i>et al.</i> [139]	Gir.	1875	24	0.74
Hasegawa e Ohno [136]	Gir.	1880	$\simeq 25$	0.74

Tabela 6.6: Comparação de resultados de simulação para o ponto crítico do C₆₀.

Autores	Potencial	T_c (K)	P_c (bar)	ρ_c (nm ⁻³)
Este trabalho	PPR	1941 ± 2	35.6 ± 0.3	0.4401 ± 0.0005
Ferreira <i>et al.</i> [154]	PPR _{2C}	2011.7 ± 1.1	$\simeq 35$	0.4676 ± 0.0007
Caccamo <i>et al.</i> [137]	Gir.	1941	29	0.42
Hasegawa e Ohno [136]	Gir.	1980	$\simeq 37$	0.44

6.6 Conclusões

O estudo do diagrama de fase do C₆₀ apresentado nesta tese é o único disponível na literatura que tem em conta as interacções de três corpos. Os trabalhos de Hasegawa e Ohno e de Caccamo *et al.* e Costa *et al.* são baseados num mesmo potencial de interacção de dois corpos — o potencial de Girifalco — e nesse sentido são directamente comparáveis. Os valores que obtêm para as propriedades do ponto triplo (tabela 6.5) e do ponto crítico (tabela 6.6) são bastante próximos.

O estudo de Ferreira *et al.* usa o termo de dois corpos do potencial de Pacheco e Prates Ramalho que, para valores grandes da distância entre moléculas de C₆₀, toma valores próximos dos do potencial de Girifalco, mas que a curtas distâncias não cresce tão abruptamente (ver figura 6.2). Como se trata de um potencial ligeiramente mais suave a curtas distâncias, espera-se que a separação média entre as partículas seja, neste caso, ligeiramente inferior, e que o diagrama de fase venha deslocado para maiores densidades e para temperaturas mais altas relativamente ao diagrama de fase do modelo de Girifalco. Genericamente, os resultados das tabelas 6.5 e 6.6 mostram esse efeito.

Os efeitos da inclusão do termo de energia potencial de três corpos, efectuada nesta tese, são a descida significativa da temperatura do ponto triplo, de aproximadamente 140 K e a descida menos pronunciada, de aproximadamente 70 K, da temperatura crítica, em relação aos resultados do potencial de dois corpos obtidos por Ferreira *et al.*.

Este resultado está de acordo com o esperado, pois a energia de interacção de três corpos tem um carácter essencialmente repulsivo, o que faz deslocar o diagrama de fase para menores densidades e menores temperaturas. O facto de o efeito sobre o ponto crítico ser mais pronunciado que o efeito sobre o ponto triplo também era esperado, uma vez que o potencial de três corpos tem efeitos mais significativos a maiores densidades. Como aumenta a diferença entre os valores de T_c e de T_{pt} , pode-se afirmar que esta modelização do C₆₀ aponta para uma maior estabilidade da fase líquida.

Capítulo 7

Conclusões

Nesta tese, desenvolveu-se um método original, aplicável ao estudo de diagramas de fases de sistemas de partículas, baseado numa generalização para extrapolações em densidade do método dos histogramas de extrapolação em temperatura de Ferrenberg e Swendsen. O método é aplicável não apenas a sistemas com energias de interação entre partículas com um escalonamento simples com o volume da célula de simulação, mas também a sistemas com uma forma arbitrária da energia potencial de interação. Neste caso, regista-se os coeficientes de expansão em série da energia de uma configuração do sistema e, desta forma, pode-se calcular a energia dessa mesma configuração relativa num sistema de volume diferente.

A aplicação ao estudo das propriedades de coexistência sólido–fluido e líquido–vapor no sistema de Lennard-Jones permitiu, por comparação com resultados existentes, mostrar a viabilidade do método e a sua competitividade com métodos alternativos existentes na literatura. Em particular, alcançou-se um bom acordo para as propriedades termodinâmicas de coexistência sólido–fluido obtidas pelo método de integração de Gibbs–Duhem de Agrawal e Kofke. Os resultados apresentados têm sido considerados por diversos autores como rigorosos e têm sido tomados como ponto de partida de cálculos que usam estas propriedades.

Usando um potencial de interação entre moléculas de C_{60} criado a partir de estudos *ab initio* por Pacheco e Prates Ramalho, foi feito o estudo do diagrama de fases de alta temperatura deste sistema. Os resultados apresentados nesta tese são os únicos conhecidos que consideram os efeitos da interação de três corpos. Os cálculos têm em conta, cuidadosamente, as correcções de longo alcance e os efeitos de tamanho finito, considerando extrapolações para tamanho infinito. Verificou-se que as interações de três corpos têm um efeito de estabilização da fase líquida do C_{60} , aumentando a largura do intervalo de temperaturas onde é possível encontrar o sistema nesta fase termodinâmica.

Na base do método aqui apresentado encontra-se a relação, estabelecida na tese, entre a densidade de estados do sistema a diferentes volumes, que pode ser usada para generalizar outros algoritmos em uso para a simulação de sistemas de partículas, como sejam o *parallel*

tempering e as técnicas multicanónicas. No caso do *parallel tempering*, será possível simular sistemas que, entre si, podem trocar não só de temperatura, mas também de densidade. Tal algoritmo, uma vez desenvolvido, pode revelar-se útil nos problemas de minimização aos quais o *parallel tempering* é aplicado e também para estudos de coexistência de fases. No caso do algoritmo multicanónico, a inclusão de variações de densidade do sistema, para além de variações de energia a uma mesma densidade, permitirá explorar numa só simulação o espectro de energia a diferentes densidades e, portanto, obter uma maior informação sobre o comportamento do sistema. Estas potencialidades são uma importante área de futuro desenvolvimento de novos e eficientes métodos de Monte Carlo, aberta pelo trabalho apresentado nesta tese.

Referências

- [1] G. M. Torrie e J. P. Valleau. Non-physical sampling distributions in Monte Carlo free energy estimation: Umbrella sampling. *J. Comput. Phys.*, 23:187, 1977.
- [2] G. M. Torrie e J. P. Valleau. Monte Carlo study of a phase-separating liquid mixture by umbrella sampling. *J. Chem. Phys.*, 66:1402, 1977.
- [3] B. A. Berg e T. Neuhaus. Multicanonical ensemble: A new approach to simulate first-order phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 68:9, 1992.
- [4] B. A. Berg. The multicanonical ensemble: A new approach to computer simulations. *Int. J. Mod. Phys. C*, 3:1083, 1992.
- [5] M. Mezei. Adaptive umbrella sampling: Self-consistent determination of the non-Boltzmann bias. *J. Comp. Phys.*, 68:237, 1987.
- [6] J. Lee. New Monte Carlo algorithm: Entropic sampling. *Phys. Rev. Lett.*, 71:211, 1993.
- [7] A. P. Lyubartsev, A. A. Martsinovski, S. V. Shevkunov e P. N. Vorontsov-Velyaminov. New approach to Monte Carlo calculation of the free energy: Method of expanded ensembles. *J. Chem. Phys.*, 96:1776, 1992.
- [8] E. Marinari e G. Parisi. Simulated tempering: A new Monte Carlo scheme. *Europhys. Lett.*, 19:451, 1992.
- [9] J.-S. Wang e R. H. Swendsen. Transition matrix Monte Carlo method. *J. Stat. Phys.*, 106:245, 2002.
- [10] G. R. Bruce e A. D. Smith. A study of the multicanonical Monte Carlo method. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 28:6623, 1995.
- [11] P. M. C. de Oliveira, T. J. P. Penna e H. J. Herrmann. Broad histogram method. *Braz. J. Phys.*, 26:677, 1996.

- [12] M. Fitzgerald, R. R. Picard e R. N. Silver. Canonical transition probabilities for adaptive Metropolis simulation. *Europhys. Lett.*, 46:282, 1999.
- [13] J.-S. Wang, T. K. Tay e R. H. Swendsen. Transition matrix Monte Carlo reweighting and dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 82:476, 1999.
- [14] C. J. Geyer e E. A. Thompson. Annealing Markov chain Monte Carlo with applications to ancestral inference. *J. Am. Stat. Assoc.*, 90:909, 1995.
- [15] K. Hukushima, H. Takayama e K. Nemoto. Application of an extended ensemble method to spin glasses. *Int. J. Mod. Phys. C*, 3:337, 1996.
- [16] K. Hukushima e K. Nemoto. Exchange Monte Carlo method and application to spin glass simulations. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 65:1604, 1996.
- [17] A. M. Ferrenberg e R. H. Swendsen. New Monte Carlo technique for studying phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2635, 1988.
- [18] A. M. Ferrenberg e R. H. Swendsen. Optimized Monte Carlo data analysis. *Phys. Rev. Lett.*, 63:1195, 1989.
- [19] R. H. Swendsen e J.-S. Wang. Nonuniversal critical dynamics in Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 58:86, 1987.
- [20] U. Wolff. Collective Monte Carlo updating for spin systems. *Phys. Rev. Lett.*, 62:361, 1989.
- [21] A. Buhot e W. Krauth. Numerical solution of hard-core mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, 80:3787, 1998.
- [22] J. Liu e E. Luijten. Rejection-free geometric cluster algorithm for complex fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 92:035504, 2004.
- [23] C. Dress e W. Krauth. Cluster algorithm for hard spheres and related systems. *J. Phys. A*, 28:L597, 1995.
- [24] A. Z. Panagiotopoulos. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.*, 61:813, 1987.
- [25] D. A. Kofke. Gibbs-Duhem integration: a new method for direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation. *Mol. Phys.*, 78:1331, 1993.
- [26] D. A. Kofke. Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the saturation line. *J. Chem. Phys.*, 98:4149, 1993.

- [27] N. B. Wilding e A. D. Bruce. Freezing by Monte Carlo phase switch. *Phys. Rev. Lett.*, 85:5138, 2000.
- [28] B. Widom. Some topics in the theory of fluids. *J. Chem. Phys.*, 39:2808, 1963.
- [29] D. Frenkel e A. J. C. Ladd. New Monte Carlo method to compute the free energy of arbitrary solids. Application to the fcc and hcp phases of hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 81:3188, 1984.
- [30] R. Agrawal e D. A. Kofke. Thermodynamic and structural properties of model systems at solid-fluid coexistence II. Melting and sublimation of the Lennard-Jones system. *Mol. Phys.*, 85:43, 1995.
- [31] J. M. Pacheco e J. P. P. Prates Ramalho. First-principles determination of the dispersion interaction between fullerenes and their intermolecular potential. *Phys. Rev. Lett.*, 79:3873, 1997.
- [32] M. H. J. Hagen, E. J. Meijer, G. C. A. M. Mooij, D. Frenkel e H. N. W. Lekkerkerker. Does C₆₀ have a liquid phase? *Nature*, 365:425, 1993.
- [33] M. P. Allen e D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987. ISBN 0-19-855375-7.
- [34] D. Frenkel e B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, 2nd edition, 2002. ISBN 0-12-267351-4.
- [35] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087, 1953.
- [36] L. E. Reichl. *A modern course in statistical physics*. Wiley-Interscience, New York, 2nd edition, 1998. ISBN 0-471-59520-9.
- [37] M. E. J. Newman e G. T. Barkema. *Monte Carlo methods in statistical physics*. Clarendon Press, Oxford, 1999. ISBN 0-19-851796-3.
- [38] J. G. Kemeny e J. L. Snell. *Finite Markov chains*. Springer, New York, 1976. ISBN 0-38-790192-2.
- [39] V. I. Manousiouthakis e M. W. Deem. Strict detailed balance is unnecessary in Monte Carlo simulation. *J. Chem. Phys.*, 110:2753, 1999.
- [40] D. A. Kofke. Getting the most from molecular simulation. *Mol. Phys.*, 102:405, 2004.

- [41] K. Binder. *Monte Carlo methods in statistical physics*. Topics Curr. Phys. Springer, Berlin, 1979.
- [42] A. D. Sokal. How to beat critical slowing-down: 1990 update. *Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.)*, 20:55, 1991.
- [43] A. M. Ferrenberg e R. H. Swendsen. Optimized Monte Carlo data analysis. *Computers in Physics*, Sep/Oct:101, 1989.
- [44] I. R. McDonald e K. Singer. Calculation of thermodynamic properties of liquid Argon from Lennard-Jones parameters by a Monte Carlo method. *Discuss. Faraday Soc.*, 57: 40, 1967.
- [45] A. M. Ferrenberg, D. P. Landau e R. H. Swendsen. Statistical errors in histogram reweighting. *Phys. Rev. E*, 51:5092, 1995.
- [46] M. E. J. Newman e R. G. Palmer. Error estimation in the histogram Monte Carlo method. *J. Stat. Phys.*, 97:1011, 1999.
- [47] A. L. Ferreira e M. A. Barroso. Temperature and density extrapolations in canonical ensemble Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. E*, 61:1195, 2000.
- [48] B. Widom. Potential-distribution theory and the statistical mechanics of fluids. *J. Chem. Phys.*, 86:869, 1982.
- [49] D. A. Kofke e P. T. Cummings. Quantitative comparison and optimization of methods for evaluating the chemical potential by molecular simulation. *Mol. Phys.*, 92:973, 1997.
- [50] J. Q. Broughton e G. H. Gilmer. Molecular dynamics investigation of the crystal–fluid interface. I. Bulk properties. *J. Chem. Phys.*, 79:5095, 1984.
- [51] J. M. Polson, E. Trizac, S. Pronk e D. Frenkel. Finite-size corrections to the free energies of crystalline solids. *J. Chem. Phys.*, 112:5339, 2000.
- [52] W. G. Hoover. Entropy for small classical crystals. *J. Chem. Phys.*, 49:1981, 1968.
- [53] W. W. Wood. Monte Carlo calculations for hard disks in the isothermal–isobaric ensemble. *J. Chem. Phys.*, 48:415, 1968.
- [54] I. R. McDonald. Monte Carlo calculations for one- and two-component fluids in the isothermal–isobaric ensemble. *Chem. Phys. Lett.*, 3:241, 1969.

- [55] I. R. McDonald. NpT ensemble Monte Carlo calculations for binary liquid mixtures. *Mol. Phys.*, 23:41, 1972.
- [56] G. E. Norman e V. S. Filinov. Investigations of phase transitions by a Monte Carlo method. *High Temp. (USSR)*, 7:216, 1969.
- [57] N. B. Wilding e K Binder. Finite-size scaling for near-critical continuum fluids at constant pressure. *Physica A*, 231:439, 1996.
- [58] A. D. Bruce e N. B. Wilding. Computational strategies for mapping equilibrium phase diagrams. *Advances in Chemical Physics*, 127:1, 2003.
- [59] E. Marinari. Optimized Monte Carlo methods. In J. Kertesz e I. Kondor, editors, *Advances in computer simulation*. Springer Verlag, Berlin, 1998. ISBN 978-3-540-63942-8.
- [60] Y. Iba. Extended ensemble Monte Carlo. *Int. J. Mod. Phys. C*, 12:623, 2001.
- [61] J. P. Valleau. Density-scaling: a new Monte Carlo technique in statistical mechanics. *J. Comput. Phys.*, 96:193, 1991.
- [62] J. P. Valleau. Temperature-and-density-scaling Monte Carlo: methodology and the canonical thermodynamics of Lennard-Jonesium. *Mol. Simul.*, 31:223, 2005.
- [63] J. P. Valleau. Temperature-and-density-scaling Monte Carlo: isothermal–isobaric thermodynamics of Lennard-Jonesium. *Mol. Simul.*, 31:255, 2005.
- [64] F. A. Escobedo e J. J. de Pablo. Expanded grand canonical and Gibbs ensemble Monte Carlo simulation of polymers. *J. Chem. Phys.*, 105:4391, 1996.
- [65] F. Wang e D. P. Landau. Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states. *Phys. Rev. Lett.*, 86:2050, 2001.
- [66] F. Wang e D. P. Landau. Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram. *Phys. Rev. E*, 64:056101, 2001.
- [67] B. A. Berg. Multicanonical simulations step by step. *Comput. Phys. Commun.*, 153:397, 2003.
- [68] Q. Yan e J. J. de Pablo. Fast calculation of the density of states of a fluid by Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 90:035701, 2003.

- [69] Q. Yan, R. Faller e J. J. de Pablo. Density-of-states Monte Carlo method for simulation of fluids. *J. Chem. Phys.*, 116:8745, 2002.
- [70] M. S. Shell, P. G. Debenedetti e A. Z. Panagiotopoulos. Generalization of the Wang-Landau method for off-lattice simulations. *Phys. Rev. E*, 66:056703, 2002.
- [71] P. Poulain, F. Calvo, R. Antoine, M. Broyer e Ph. Dugourd. Performances of Wang-Landau algorithms for continuous systems. *Phys. Rev. E*, 73:056704, 2006.
- [72] H. K. Lee, Y. Okabe e D. P. Landau. Convergence and refinement of the Wang-Landau algorithm. *Comput. Phys. Comm.*, 175:36, 2006.
- [73] F. A. Escobedo e C. R. A. Abreu. On the use of transition matrix methods with extended ensembles. *J. Chem. Phys.*, 124:104110, 2006.
- [74] M. Fitzgerald, R. R. Picard e R. N. Silver. Monte Carlo transition dynamics and variance reduction. *J. Stat. Phys.*, 98:321, 2000.
- [75] J. R. Errington. Direct calculation of liquid-vapor phase equilibria from transition matrix Monte Carlo simulation. *J. Chem. Phys.*, 118:9915, 2003.
- [76] J. G. Kirkwood. Statistical mechanics of fluid mixtures. *J. Chem. Phys.*, 3:300, 1935.
- [77] A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton e D. J. Tildesley. Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble: alternative derivation generalization and application to mixture and membrane equilibria. *Mol. Phys.*, 63:527, 1988.
- [78] B. Smit, Ph. de Smedt e D. Frenkel. Computer simulations in the Gibbs ensemble. *Mol. Phys.*, 68:931, 1989.
- [79] B. Smit e D. Frenkel. Calculation of chemical potential in the Gibbs ensemble. *Mol. Phys.*, 68:951, 1989.
- [80] J. P. Valleau. Number-dependence concerns in Gibbs-ensemble Monte Carlo. *J. Chem. Phys.*, 108:2962, 1998.
- [81] N. B. Wilding. Critical-point and coexistence-curve properties of the Lennard-Jones fluid: A finite-size scaling study. *Phys. Rev. E*, 52:602, 1995.
- [82] A. Z. Panagiotopoulos. Monte Carlo methods for phase equilibria of fluids. *J. Phys. Condens. Matter*, 12:R25, 2000.
- [83] G. Grochola. Constrained fluid λ -integration: Constructing a reversible thermodynamic path between the solid and the liquid state. *J. Chem. Phys.*, 120:2122, 2004.

- [84] G. Grochola. Further application of the constrained fluid λ -integration method. *J. Chem. Phys.*, 122:046101, 2005.
- [85] G. Grochola, I. K. Snook e S. P. Russo. On the computational calculation of surface free energies for the disordered semihexagonal reconstructed Au(100) surface. *J. Chem. Phys.*, 122:174510, 2005.
- [86] E. A. Mastny e J. J. de Pablo. Direct calculation of solid-liquid equilibria from density-of-states Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.*, 122:124109, 2005.
- [87] G. C. McNeil-Watson e N. B. Wilding. Freezing line of the Lennard-Jones fluid: A phase switch Monte Carlo study. *J. Chem. Phys.*, 125:054515, 2006.
- [88] A. D. Bruce, N. B. Wilding e G. J. Ackland. Free energy of crystalline solids: A lattice-switch Monte Carlo method. *Phys. Rev. Lett.*, 79:3002, 1997.
- [89] A. D. Bruce, A. N. Jackson, G. J. Ackland e N. B. Wilding. Lattice-switch Monte Carlo method. *Phys. Rev. E*, 61:906, 2000.
- [90] J. E. Lennard-Jones. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 106:463, 1924.
- [91] S. D. Bembenek e B. M. Rice. Transitioning model potentials to real systems. *Mol. Phys.*, 97:1085, 1999.
- [92] R. F. G. Della Valle e E. Venuti. Quasiharmonic lattice-dynamics and molecular-dynamics calculations for the Lennard-Jones solids. *Phys. Rev. B*, 58:206, 1998.
- [93] I. R. McDonald e K. Singer. An equation of state for simple liquids. *Mol. Phys.*, 23:29, 1972.
- [94] A. Avinc e Dimitrov V. I. Effective Lennard-Jones potential for cubic metals in the frame of embedded atom model. *Comput. Mater. Sci.*, 13:211, 1999.
- [95] M. I. Baskes. Many-body effects in fcc metals: A Lennard-Jones embedded-atom potential. *Phys. Rev. Lett.*, 83:2592, 1999.
- [96] L. A. Girifalco. Molecular properties of C₆₀ in the gas and solid phases. *J. Phys. Chem.*, 96:858, 1992.
- [97] S. Savin, A. B. Harris e Yildirim. Towards a microscopic approach to the intermolecular interaction in solid C₆₀. *Phys. Rev. B*, 55:14182, 1997.
- [98] A. H. Widmann, M. Laso e U. W. Suter. Optimized atomic Lennard-Jones 6-12 parameters for simulating *PVT* properties of a realistic polymethylene melt. *J. Chem. Phys.*, 102:5761, 1995.

- [99] C. Caccamo. Modified hypernetted-chain determination of the phase diagram of rigid C_{60} molecules. *Phys. Rev. B*, 51:3387, 1995.
- [100] C. Caccamo. Integral equation theory description of phase equilibria in classical fluids. *Phys. Rep.*, 274:1, 1996.
- [101] J.-P. Hansen e I. R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Elsevier Academic Press, London, 2nd edition, 1986. ISBN 0-12-323852-8.
- [102] A. Parola e L. Reatto. Liquid state theories and critical phenomena. *Adv. Phys.*, 44: 211, 1995.
- [103] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. *Solid state physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976. ISBN 0-03-083993-9.
- [104] D. J. Adams. Calculating the low temperature vapour line by Monte Carlo. *Mol. Phys.*, 32:647, 1976.
- [105] D. J. Adams. Calculating the high-temperature vapour line by Monte Carlo. *Mol. Phys.*, 37:211, 1979.
- [106] J.-P. Hansen e L. Verlet. Phase transitions of the Lennard-Jones system. *Phys. Rev.*, 184:151, 1969.
- [107] J. J. Potoff e A. Z. Panagiotopoulos. Surface tension of the three-dimensional Lennard-Jones fluid from histogram-reweighting Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.*, 112:6411, 2000.
- [108] J. J. Potoff e A. Z. Panagiotopoulos. Critical point and phase behavior of the pure fluid and a Lennard-Jones mixture. *J. Chem. Phys.*, 109:10914, 1998.
- [109] J. Pérez-Pellitero, P. Ungerer, G. Orkoulas e A. D. Mackie. Critical point estimation of the Lennard-Jones pure fluid and binary mixtures. *J. Chem. Phys.*, 125:054515, 2006.
- [110] W. Shi e J. K. Johnson. Histogram reweighting and finite-size scaling study of the Lennard-Jones fluids. *Fluid Phase Equilib.*, 187:685, 2001.
- [111] J. M. Caillol. Critical-point of the Lennard-Jones fluid: A finite-size scaling study. *J. Chem. Phys.*, 109:4885, 1998.
- [112] D. K. Chokappa e P. Clancy. A computer simulation of the melting and freezing properties of a system of Lennard-Jones particles I. Melting the solid. *Mol. Phys.*, 61: 597, 1987.

- [113] T.-J. Hsu e C.-Y. Mou. Molecular dynamics study of liquid-solid transition of dense Lennard-Jones liquid. *Mol. Phys.*, 75:1329, 1992.
- [114] W. B. Street, H. J. Raveché e R. D. Mountain. Monte-Carlo studies of fluid-solid phase-transition in Lennard-Jones system. *J. Chem. Phys.*, 61:1960, 1974.
- [115] A. J. C. Ladd e L. V. Woodcock. Interfacial and co-existence properties of the Lennard-Jones system at the triple point. *Mol. Phys.*, 36:611, 1978.
- [116] J. A. Barker, P. J. Leonard e A. Pompe. Fifth virial coefficients. *J. Chem. Phys.*, 44:4206, 1966.
- [117] J. K. Johnson, J. A. Zollweg e K. E. Gubbins. The Lennard-Jones equation of state revisited. *Mol. Phys.*, 78:591, 1993.
- [118] M. A. van der Hoef. Free energy of the Lennard-Jones solid. *J. Chem. Phys.*, 113:8142, 2000.
- [119] M. A. Barroso e A. L. Ferreira. Solid-fluid coexistence of the Lennard-Jones system from absolute free energy calculations. *J. Chem. Phys.*, 116:7145, 2002.
- [120] M. A. van der Hoef. Gas-solid coexistence of the Lennard-Jones system. *J. Chem. Phys.*, 117:5092, 2002.
- [121] J. R. Errington. Solid-liquid phase coexistence of the Lennard-Jones system through phase-switch Monte Carlo simulation. *J. Chem. Phys.*, 120:3130, 2004.
- [122] V. G. Baidakov e S. P. Protsenko. Singular point of a system of Lennard-Jones particles at negative pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 95:015701, 2005.
- [123] V. G. Baidakov e S. P. Protsenko. Metastable extension of the sublimation curve and the critical contact point. *J. Chem. Phys.*, 124:231101, 2006.
- [124] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162, 1985.
- [125] B. Sundqvist. Fullerenes under high pressures. *Advances in Physics*, 48:1, 1999.
- [126] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos e D. R. Huffman. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, 347:354, 1990.
- [127] A. P. Gast, C. K. Hall e Russell. Polymer-induced phase separations in nonaqueous colloidal suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, 96:251, 1983.

- [128] N. W. Ashcroft. Fluid fullerite. *Europhys. Lett.*, 16:355, 1991.
- [129] N. W. Ashcroft. Elusive diffusive liquids. *Nature*, 365:387, 1993.
- [130] A. Cheng e M. L. Klein. Prediction of the phase diagram of rigid C_{60} molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 71:1200, 1993.
- [131] M. Tau, A. Parola, D. Pini e L. Reatto. Differential theory of fluids below the critical temperature: Study of the Lennard-Jones fluid and of a model of C_{60} . *Phys. Rev. E*, 52:2644, 1995.
- [132] M. Hasegawa e K. Ohno. Density functional theory for the phase diagram of rigid C_{60} molecules. *Phys. Rev. E*, 54:3928, 1996.
- [133] M. Hasegawa e K. Ohno. The dependence of the phase diagram on the range of the attractive intermolecular forces. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9:3361, 1997.
- [134] D. Costa, G. Pellicane, C. Caccamo, E. Schöll-Paschinger e G. Kahl. Theoretical description of phase coexistence in model C_{60} . *Phys. Rev. E*, 68:021104, 2003.
- [135] M. Hasegawa e K. Ohno. Can the visual molecular configuration in computer simulations locate solid–fluid phase boundaries? The case of C_{60} . *J. Chem. Phys.*, 113:4315, 2000.
- [136] M. Hasegawa e K. Ohno. Monte Carlo simulation study of the high-temperature phase diagram of model C_{60} molecules. *J. Chem. Phys.*, 111:5955, 1999.
- [137] C. Caccamo, D. Costa e A. Fucile. A Gibbs ensemble Monte Carlo study of phase coexistence in model C_{60} . *J. Chem. Phys.*, 106:255, 1997.
- [138] D. Costa, C. Caccamo e M. C. Abramo. Phase behaviour of model fluids interacting through short-range forces. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:2181, 2002.
- [139] D. Costa, G. Pellicane, M. C. Abramo e C. Caccamo. Free energy determination of phase coexistence in model C_{60} : A comprehensive Monte Carlo study. *J. Chem. Phys.*, 118:304, 2003.
- [140] M. C. Abramo, C. Caccamo, D. Costa, G. Pellicane e R. Ruberto. Atomistic versus two-body central potential models of C_{60} : A comparative molecular dynamics study. *Phys. Rev. E*, 69:031112, 2004.
- [141] J. Q Broughton, J. V. Lill e J. K. Johnson. C_{60} phase diagram: A full free-energy analysis. *Phys. Rev. B*, 55:2808, 1997.

- [142] H. Guérin. A double Yukawa potential for the van der Waals interaction of C_{60} molecules: application to a determination of the critical temperature. *J. Phys.: Condens. Matter*, 10:L527, 1998.
- [143] M. B. Khedr, M. S. Al-Busaidy e S. M. Osman. A model equation of state of liquid C_{60} and thermodynamic properties along the liquid–vapour coexistence curve. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17:4411, 2005.
- [144] B. L. Zhang, C. Z. Wang, C. T. Chan e K. M. Ho. Thermal disintegration of carbon fullerenes. *Phys. Rev. B*, 48:11381, 1993.
- [145] S. G. Kim e D. Tománek. Melting the fullerenes: A molecular dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, 72:2418, 1994.
- [146] K. Ohno, Y. Maruyama e Y. Kawazoe. Stability and reactivity of C_{60} studied by all-electron mixed-basis molecular-dynamics simulations at finite temperatures. *Phys. Rev. B*, 53:4078, 1996.
- [147] C. S. Sundar, A. Bharathi, Y. Hariharan, J. Janaki, V. Sankara Sastry e T. S. Radhakrishnan. Thermal decomposition of C_{60} . *Solid State Commun.*, 84:823, 1992.
- [148] S. D. Leifer, D. G. Goodwin, M. S. Anderson e J. R. Anderson. Thermal decomposition of a fullerene mix. *Phys. Rev. B*, 51:9973, 1995.
- [149] M. R. Stetzer, P. A. Heiney, J. E. Fischer e A. R. McGhie. Thermal stability of solid C_{60} . *Phys. Rev. B*, 55:127, 1997.
- [150] C. I. Frum, R. Engleman, H. G. Hedderich, P. F. Bernath, L. D. Lamb e D. R. Huffman. The infrared emission spectrum of gas–phase C_{60} (buckminsterfullerene). *Chem. Phys. Lett.*, 176:504, 1991.
- [151] E. Kolodney, B. Tsipinyuk e A. Budrevich. The thermal stability and fragmentation of C_{60} molecule up to 2000 K on the milliseconds time scale. *J. Chem. Phys.*, 100:8542, 1994.
- [152] B. M. Axilrod e E. Teller. Interaction of the van der Waals type between three atoms. *J. Chem. Phys.*, 11:299, 1943.
- [153] N. Troullier e J. L. Martins. Structural and electronic properties of C_{60} . *Phys. Rev. B*, 46:1754, 1992.
- [154] A. L. C. Ferreira, J. M. Pacheco e J. P. Prates-Ramalho. Phase diagram of C_{60} from *ab initio* intermolecular potential. *J. Chem. Phys.*, 113:1, 2000.

- [155] B. Efron. Computers and the theory of statistics: Thinking the unthinkable. *SIAM Rev.*, 21:460, 1979.
- [156] B. Efron. Bootstrap methods: Another look at the jackknife. *Ann. Statist.*, 7:1, 1979.
- [157] B. Smit e D. Frenkel. An explicit expression for finite-size corrections to the chemical potential. *J. Phys. Condens. Matter*, 1:8659, 1989.
- [158] J. I. Siepmann, I. R. McDonald e D. Frenkel. Finite-size corrections to the chemical potential. *J. Phys. Condens. Matter*, 4:679, 1992.
- [159] R. Guida e J. Zinn-Justin. Critical exponents of the n -vector model. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 31:8103, 1998.
- [160] Y. Garrabos, B. Le Neindre, R. Wunenburger, C. Lecoutre-Chabot e D. Beysens. Universal scaling form of the equation of state of a critical pure fluid. *Int. J. Thermophys.*, 23:997, 2002.
- [161] F. J. Wegner. Corrections to scaling laws. *Phys. Rev. B*, 5:4529, 1972.
- [162] J. A. Alonso, M. J. López, N. H. March e D. Lamoén. Some properties of a model liquid of C_{60} buckyballs. *Phys. Chem. Liq.*, 40:457, 2002.